



Universidade de Aveiro Departamento de Química

Ano 2011

**Susana Cristina de
Magalhães Machado
Leite**

**Esterificação catalítica em meio multifásico e sua
modelação**



**Susana Cristina de
Magalhães Machado
Leite**

**Esterificação catalítica em meio multifásico e sua
modelação**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do Mestrado Integrado em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química, Universidade de Aveiro e do Doutor Carlos Manuel Santos Silva, Professora Auxiliar do Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho a três pessoas muito importantes na minha vida: os meus pais, Manuel e Conceição, e o Alberto Guimarães.

O Júri

Presidente

Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da
Universidade de Aveiro

Doutora Ana Cristina Antunes de Almeida Costa

Direcção de Desenvolvimento - CIRES - Companhia Industrial de Resinas
Sintéticas, S.A.

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

À Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco e ao Doutor Carlos Manuel Santos da Silva expresso aqui o meu reconhecimento pela confiança que depositaram em mim e pela orientação científica da presente dissertação. A disponibilidade e o empenho que sempre demonstraram foram determinantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas, pela disponibilidade e apoio prestado e, a todo o grupo de trabalho que me acompanhou ao longo deste ano, em especial ao Bruno Antunes e à Ana Magalhães.

Agradeço a todos os docentes e funcionários do Laboratório de Engenharia Química da Universidade de Aveiro, que de diferentes formas me apoiaram ao longo desta dissertação, em especial ao Doutor João Coutinho e à Eng^a Ana Caço.

Aos meus pais, Manuel e Conceição, deixo aqui um especial agradecimento, pois sem o apoio incondicional, amor e carinho que toda a vida demonstraram este trabalho não tinha sido possível. O meu sincero obrigado!

À minha avó, Rosário, aos meus tios, Blandina e Vítor e à minha prima, Bárbara, por todo o amor, amizade e apoio prestados, desde o início desta jornada.

A todos os meus amigos, em especial à Joana Candeias, Joana Mendes, Giselda Silva e Natacha Marques que sempre me incentivaram e acompanharam com enorme paciência e dedicação.

Ao Alberto, que esteve sempre do meu lado, nos bons e maus momentos, que acima de tudo sempre apoiou o meu trabalho e me fez sorrir nos momentos mais difíceis. Obrigado sem ti não teria sido possível.

Palavras-chave

Esterificação, Catálise Heterogénea, Sistema bifásico, Sistema trifásico, Equilíbrio líquido-líquido.

Resumo

O objectivo deste trabalho consiste no estudo teórico e experimental da esterificação do ácido acético com etanol, realizada em fase líquida num sistema bi- e trifásico, usando como catalisador uma resina de permuta iónica (Amberlyst-15) e uma enzima imobilizada (Novozyme 435). As reacções foram realizadas a 50 e 65°C, 900 e 500rpm. Monitorizou-se a reacção por titulação do ácido acético com solução aferida de NaOH. Os parâmetros estudados foram a influência da temperatura, do tipo de catalisador e presença de solvente sobre o equilíbrio químico e a cinética de reacção.

O sistema bifásico foi estudado com o modelo desenvolvido em trabalhos prévios, obtendo-se para a constante cinética $k_{dir}(50^{\circ}\text{C})= 0,1967 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ e $k_{dir}(65^{\circ}\text{C})= 0,3200 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ e para a conversão de equilíbrio $X_{eq}=0,82$ para ambas temperaturas. Os desvios absolutos médios foram 8,35 e 7,16% para 50 e 65°C, respectivamente.

O sistema trifásico foi modelado considerando reacção reversível de 2ª ordem, equilíbrio líquido-líquido instantâneo na superfície do catalisador e acumulação dentro dos seus poros. Determinou-se os coeficientes de actividade pelo método do UNIFAC e a constante de equilíbrio pelas relações termodinâmicas. As constantes cinéticas obtidas foram $k_{dir}(50^{\circ}\text{C})= 0,0410 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ e $k_{dir}(65^{\circ}\text{C})= 0,0656 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ com desvios absolutos médios de 4,94 e 10,85%, respectivamente. A conversão de equilíbrio, para ambas as temperaturas foi igual a 0,96. As limitações difusionais externas foram consideradas desprezáveis tendo se obtido uma espessura de filme na ordem de 0,1 μm .

A reacção de esterificação enzimática foi estudada com o modelo acima descrito, obtendo-se $k_{dir}(50^{\circ}\text{C})= 0,0959 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ com desvio absoluto médio igual a 9,79%.

Keywords

Esterification, Heterogeneous Catalysis, Biphasic System, Triphasic System, Liquid-liquid Equilibrium.

Abstract

The aim of this work consists of theoretical and experimental study of esterification of acetic acid with ethanol, held in the liquid phase in a bi- and triphasic system, using as catalyst an ion exchange resin (Amberlyst-15) and an immobilized enzyme (Novozyme 435). The reactions were performed at 50 and 65 °C, 900 and 500rpm. The reaction was monitored by titration of the acetic acid with NaOH solution measured. The parameters studied were the influence of temperature, the type of catalyst and the presence of a solvent on chemical equilibrium and reaction kinetics.

The biphasic system was studied with the model developed in previous work, yielding to the constant kinetic $k_{dir}(50\text{ °C}) = 0,1967 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ and $k_{dir}(65\text{ °C}) = 0,3200 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ and the equilibrium conversion was $X_{eq} = 0.82$ for both temperatures. The average of absolute deviations were 8.35 and 7.16% for 50 and 65 °C, respectively.

The triphasic system was modeled considering 2nd order reversible reaction, instantaneous liquid-liquid equilibrium on the catalyst surface and accumulation within the pores. The activity coefficients were determined by the UNIFAC method and the equilibrium constant for the thermodynamic relations. The kinetic constants obtained was $k_{dir}(50\text{ °C}) = 0,0410 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ e $k_{dir}(65\text{ °C}) = 0,0656 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ with average of absolute deviations equal to 4.94 and 10.85%, respectively. The equilibrium conversion for both temperatures was equal to 0.96.

The external diffusional limitations were considered negligible, with a film thickness of around 0.1 μm.

The enzymatic esterification reaction was studied with the model described above, obtaining $k_{dir}(50\text{ °C}) = 0,0959 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ with average of absolute deviation equal to 9.79%.

Índice

Índice.....	i
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura.....	xvii
Motivação e Estrutura da Tese	xxi
1 Introdução	1
1.1 Ésteres	1
1.2 Reacção de Esterificação.....	2
1.2.1 Catálise Heterogénea	5
1.2.1.1 Estrutura e Função das Resinas de Permuta Iónica	7
1.2.1.2 Estudos de Esterificação com Resinas de Permuta Iónica.....	9
1.2.2 Catálise Enzimática.....	10
1.2.3 Limitação Termodinâmica da Conversão	12
1.2.3.1 Destilação Reactiva	14
1.2.3.2 Extração Reactiva	15
2 Modelação.....	19
2.1 Cinética da Reacção de Esterificação	19
2.2 Equilíbrio Químico	20
2.3 Equilíbrio de Fases.....	20
2.4 Modelação do Sistema Reaccional Trifásico	22
2.5 Cálculo de Difusividades Efectivas	25
3 Procedimento Experimental.....	29
3.1 Materiais.....	29
3.2 Métodos.....	29
3.2.1 Reacção de Esterificação na Ausência de Solvente.....	30
3.2.2 Reacção de Esterificação na Presença de Solvente	31
3.2.3 Modelação do Equilíbrio Líquido-Líquido	31
3.2.4 Capacidade de Retenção de Fluidos da Resina	32
4 Resultados e Discussão.....	33

4.1	Modelação do Equilíbrio Líquido-Líquido	33
4.2	Capacidade de Retenção de Fluidos da Resina	33
4.3	Reacção de Esterificação.....	34
4.3.1	Efeito do Solvente.....	34
4.3.2	Efeito da Temperatura.....	35
4.3.3	Efeito do tipo de catalisador.....	37
4.3.4	Modelação do Sistema Bifásico (Amberlyst 15; ausência de solvente) ...	38
4.3.5	Modelação do Sistema Trifásico (Amberlyst 15; com solvente)	41
4.3.6	Modelação do sistema trifásico (50°C, Novozym 435, com solvente).....	46
5	Conclusões.....	49
6	Bibliografia	51
7	Apêndice.....	55

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação genérica da fórmula de estrutura de um ácido carboxílico (à esquerda) e de um éster (à direita).	1
Figura 1.2: Diagrama representativo dos vários tipos de reacção de esterificação.	3
Figura 1.3: Mecanismo da reacção de esterificação de Fischer ^[8]	3
Figura 1.4: Mecanismo geral de uma reacção catalítica, adaptado de [17].	6
Figura 1.5: Áreas abrangidas pela intensificação de processos; adaptado de [47].	13
Figura 1.6: Diagrama representativo da integração dos processos reactivos e de separação implementados por <i>Eastman Chemical</i> ^[46]	15
Figura 1.7: Esquema simplificado de um reactor/extractor, adaptado de [51]. O comprimento das setas indica a afinidade da molécula para a fase em questão.	16
Figura 1.8: Comparação de vários solventes utilizados em extracção reactiva ^[44]	17
Figura 2.1: Diagrama de cálculo do ELL.	23
Figura 2.2: Representação esquemática do sistema trifásico com indicação das fracções molares em cada região.	24
Figura 2.3: Representação esquemática dos perfis de composições no sistema trifásico.	24
Figura 3.1: Montagem Experimental. Legenda: (1) - Cabeça de agitação; (2) - Chicanas; (3) - Condensador; (4) – Banho termostático; (5) – Selo de glicerina; (6) – Reactor encamisado; (7) – Tubo para amostragem; (8) - Termómetro; (9) – Agitador tipo hélice marinha.	30
Figura 4.1: Influência do solvente sobre a esterificação realizada com Amberlyst 15 e a 50°C.	35
Figura 4.2: Influência da temperatura sobre a esterificação realizada com Amberlyst 15, na ausência de solvente.	36
Figura 4.3: Influência da temperatura sobre a esterificação realizada com Amberlyst 15, na presença de solvente.	36
Figura 4.4: Influência do tipo de catalisador sobre a esterificação realizada a 50°C e na presença de solvente.	37
Figura 4.5: Dados experimentais e resultados da modelação para as reacções de esterificação na ausência de solvente, com Amberlyst 15.	38

Figura 4.6: Determinação da constante cinética admitindo cinética irreversível de 2ª ordem.....	40
Figura 4.7: : a) Cocientes de reacção e constante de equilíbrio; b) Coeficientes de actividade; c) Actividades; d) Fracções molares.	41
Figura 4.8: Variação da conversão de ácido acético em função do tempo, na presença de Amberlyst 15 e de solvente.	42
Figura 4.9: Fracções molares de ácido acético na interface sólido-líquido em função do tempo (50°C, Amberlyst 15, com solvente).	44
Figura 4.10: Fracções molares de etanol na interface sólido-líquido em função do tempo (50°C, Amberlyst 15, com solvente).	44
Figura 4.11: Fracções molares de acetato de etilo na interface sólido-líquido em função do tempo (50°C, Amberlyst 15, com solvente).	45
Figura 4.12: Fracções molares de água na interface sólido-líquido em função do tempo (50°C, Amberlyst 15, com solvente).	46
Figura 4.13: Variação da conversão de ácido acético em função do tempo, na presença de Novozym 435, a 50°C e com solvente (<i>n</i> -hexano).	47
Figura 7.1: Mecanismo geral das reacções catalíticas heterogéneas e enzimáticas.	57
Figura 7.2: Mecanismos reaccionais da catálise enzimática.	58
Figura 7.3: Mecanismo ping-pong bi-bi, adaptado de [36].	58

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Exemplos de alguns ésteres, suas propriedades e aplicações ^[2]	2
Tabela 1.2: Vantagens e desvantagens dos catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimáticos ^[5, 10, 16, 18-20]	5
Tabela 1.3: Catalisadores sólidos e algumas características.	7
Tabela 1.4: Classificação de resinas de permuta iônica ^[27]	8
Tabela 1.5: Desvantagens e vantagens associadas ao uso de resinas de permuta iônica ^[28-30]	8
Tabela 1.6: Exemplos de resinas utilizadas na esterificação e algumas propriedades.....	9
Tabela 1.7: Características Físico-químicas da resina Amberlyst 15.	10
Tabela 1.8: Vantagens e desvantagens da imobilização de enzimas	11
Tabela 1.9: Características da Novozym 435 ^[42]	11
Tabela 1.10: Vantagens e desvantagens associadas à extração reactiva ^[3, 19, 33]	16
Tabela 3.1: Condições experimentais e numeração dos ensaios realizados e simbologia adoptada nas representações gráficas.....	31
Tabela 4.1: Resultados experimentais e do modelo para o número de moles do ácido acético.	33
Tabela 4.2: Resultados obtidos para a capacidade de retenção de fluido das partículas.	34
Tabela 4.3: Valores das constantes de equilíbrio e cinética e respectivos desvios absolutos médios.....	39
Tabela 4.4: Constantes cinéticas calculadas com cinéticas de segunda ordem irreversível e reversível.....	40
Tabela 4.5: Valores das constantes de equilíbrio e das constantes cinéticas e respectivos desvios absolutos médios.	43
Tabela 7.1: Entalpia de formação dos componentes da reacção ^[57]	55
Tabela 7.2: Capacidades caloríficas $C_{p,i} = a + bT + cT^2 + dT^3$ ^[58]	55
Tabela 7.3: Viscosidade de líquidos $\log(\eta_{liq}) = a + b/T + cT + dT^2$ ^[58]	56
Tabela 7.4: Volume molar à temperatura normal de ebulição, massa molar e difusividades binárias a diluição infinita.....	56

Nomenclatura

a	Actividade do componente i	
A	Área superficial específica catalisador	$(\text{m}^2.\text{kg}^{-1})$
AAD	Desvio médio absoluto	
C_t	Concentração total	$(\text{mol}.\text{m}^{-3})$
D_{ef}	Difusividade efectiva	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
\mathcal{D}_{ji}	Difusividade de Maxwell-Stefan	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
D_{ji}	Difusividade de Fick	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
Exp	Experiência	
J	Fluxo difusivo	$(\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
k	Constante cinética de reacção	$(\text{mol}.\text{s}^{-1}.\text{kg}^{-1})$
K	Coeficiente de distribuição	
K_γ	Constante de reacção expressa em coeficientes de actividade	
K_{eq}	Constante de equilíbrio	
k_f	Coeficiente de transferência de massa no filme	$(\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
K_x	Constante de reacção expressa em fracções molares	
m	Massa	(kg)
M	Massa molar	$(\text{mol}.\text{kg}^{-1})$
N_c	Número de componentes do sistema	
n_i	Número de moles do componente i	(mol)
N_i	Fluxo molar do componente i no filme	$(\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
n_t	Número total de moles	(mol)

N_t	Fluxo molar total	(mol.m ⁻² .s ⁻¹)
P	Pressão	(atm, bar)
Q_r	Cociente de reacção	
Q_x	Cociente de fracções molares	
Q_γ	Cociente de coeficiente de actividades	
r	Velocidade de reacção	(mol.s ⁻¹ .kg ⁻¹)
R	Constante dos gases ideais	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Ref	Referência	
t	Tempo	(s, min)
T	Temperatura	(°C, K)
T_{eb}	Temperatura de ebulição	(°C, K)
V	Volume	(m ³)
V_{eb}	Volume molar de soluto à temperatura normal de ebulição	(m ³ .mol ⁻¹)
X_A	Conversão de ácido acético	
x_i	Fracção molar do componente i na fase aquosa da resina	
W_{cat}	Massa de catalisador	(kg)
y_i	Fracção molar do componente i na fase orgânica externa	
z_i	Fracção molar do componente i na fase aquosa externa	

Letras Gregas

Γ	Factor termodinâmico de Maxwell-Stefaan
γ_i	Coeficiente de actividade

δ	Espessura do filme	(m)
δ_{ij}	Delta de Kronecker	
ΔG_r^o	Energia livre de Gibbs padrão de reacção	(kJ.mol ⁻¹)
ΔH_r	Entalpia de reacção	(kJ.mol ⁻¹)
μ	Viscosidade	(cP)
ρ_i	Massa volúmica do componente i	(kg.m ⁻³)
ν_i	Coeficiente estequiométrico do componente i	
ϕ_i	Factor de associação do componente i	
ω	Velocidade de agitação	(rpm)

Índices

0	Instante inicial
A	Ácido acético
B	Etanol
C	Acetato de etilo
D	Água
Dry	Seca
E	<i>n</i> -hexano
i, j, k	Espécie
old	Anterior
s	Superfície da resina
wet	Molhada

Expoentes

∞	Diluição infinita
o	Condições padrão

<i>aq</i>	Fase aquosa externa
<i>org</i>	Fase orgânica externa
<i>res</i>	Fase aquosa da resina

Motivação e Estrutura da Tese

Os requisitos legais e as preocupações ambientais dos consumidores são cada vez mais exigentes, aumentando a necessidade de investimento em produtos e processos industriais com menor impacto ambiental e à base de matérias-primas renováveis. A integração de processos químicos pode inserir-se nesta linha de acção, visto que permite a optimização de recursos materiais e energéticos mas também a realização simultânea de várias etapas processuais (e. g. reacção e separação) numa única peça de equipamento. Além das vantagens ambientais e económicas, esta abordagem permite melhorar a eficiência global do processo. Com efeito, a remoção simultânea do(s) produto(s) de uma reacção reversível termodinamicamente limitada permite aumentar a conversão. O *scale-up* destes processos requer a modelação de sistemas multifásicos pelo que este trabalho pode contribuir para este propósito mais geral.

O objectivo desta dissertação é o estudo teórico e experimental de uma reacção modelo, a esterificação do ácido acético com etanol, realizada num sistema catalítico bi- ou trifásico, usando como catalisador uma resina de permuta iónica (Amberlyst 15) e uma enzima imobilizada (Novozym 435). Visto que as reacções catalisadas por enzimas são usualmente realizadas na presença de solventes orgânicos apolares, para efeitos de comparação, estudou-se a reacção catalisada pela resina nas mesmas condições. A introdução de um solvente inerte pode conduzir à formação de um sistema trifásico (catalisador sólido / fase aquosa / fase orgânica) com consequente distribuição das espécies químicas pelas diferentes fases e alteração da posição do equilíbrio químico da reacção. Assim, para além da cinética da reacção catalítica e do equilíbrio químico, a modelação tem que incluir o equilíbrio líquido-líquido entre a fase orgânica e a fase aquosa.

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. No Capítulo 1 apresenta-se a revisão bibliográfica sobre esterificação catalítica, heterogénea e enzimática, bem como algumas estratégias que permitem ultrapassar as limitações termodinâmicas das reacções reversíveis. No Capítulo 2 apresenta-se a modelação matemática do sistema catalítico. No Capítulo 3 descrevem-se os materiais e métodos utilizados na parte experimental, seguindo-se a apresentação e discussão dos resultados experimentais e de modelação no Capítulo 4. O Capítulo 5 inclui as principais conclusões da dissertação e algumas sugestões de trabalho futuro. No Capítulo 6 apresenta-se a lista de referências bibliográficas. Em

Apêndice apresentam-se os dados termodinâmicos, os cálculos de difusividades a diluição infinita e algumas considerações sobre a cinética das reacções enzimáticas.

1 Introdução

Nesta secção apresenta-se o enquadramento teórico que permite conhecer os aspectos mais relevantes associados à reacção proposta para estudo, bem como os tipos de catálise que podem ser aplicados e formas de ultrapassar as limitações termodinâmicas da conversão.

1.1 Ésteres

Os ésteres são compostos orgânicos derivados de ácidos carboxílicos onde o hidrogénio do grupo hidroxilo é substituído por um radical orgânico, como representa a Figura 1.1 ^[1].

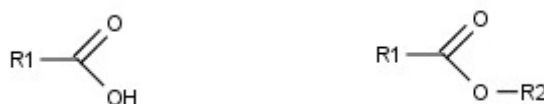


Figura 1.1: Representação genérica da fórmula de estrutura de um ácido carboxílico (à esquerda) e de um éster (à direita).

As propriedades físicas dos ésteres estão relacionadas com o peso molecular e a natureza dos grupos R_1 e R_2 . Ésteres de baixo peso molecular são líquidos incolores, voláteis e relativamente estáveis. Podem ser destilados sem sofrerem decomposição, são responsáveis pelos odores e aromas de algumas frutas e flores, e também são utilizados por alguns insectos nos seus mecanismos de comunicação ^[1]. À medida que o peso molecular aumenta, a volatilidade diminui e aumenta a viscosidade ^[1, 2]. De um modo geral os ésteres apresentam polaridade moderada podendo formar pontes de hidrogénio com moléculas que contenham o grupo hidroxilo (água, álcoois, ácidos carboxílicos). No entanto, a solubilidade em água depende do tamanho e natureza dos grupos R_1 e R_2 . Outra característica importante é o ponto de ebulição, que é superior aos dos hidrocarbonetos semelhantes, devido à sua polaridade, mas inferior ao dos ácidos e álcoois correspondentes, uma vez que as moléculas de éster não formam pontes de hidrogénio entre si ^[1-3]. Os ésteres de ácidos carboxílicos são uma classe de compostos orgânicos muito importantes na indústria química, devido à grande variedade de propriedades (massa

molecular, temperatura de ebulição e densidade), podendo ser usados como solventes, aromas naturais e fragrâncias ^[1, 4, 5], como se resume na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Exemplos de alguns ésteres, suas propriedades e aplicações ^[2].

Éster	M (g.mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	Aplicações
Metanoato de metilo HCOOCH ₃	60,05	32	0,975	– Produção de amidas e ácido fórmico
Acetato de metilo CH ₃ COOCH ₃	74,08	57	0,932	– Solvente de tintas, resinas e óleos – Produção de couro artificial e anidrido acético
Acetato de etilo CH ₃ COOC ₂ H ₅	88,10	77,1	0,887	– Solvente para resinas, tintas e adesivos – Solvente para extracções nas indústrias farmacêutica e alimentar
Acetato de benzilo CH ₃ COOCH ₂ C ₆ H ₅	150,18	215,5	1,054	– Principal componente do extracto de jasmim – Usado como odor em sabões e perfumes
Isobutirato de isobutilo (CH ₃) ₂ CHCOOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	144,22	148,7	0,875	– Solvente para vernizes, tintas para automóveis e revestimentos metálicos – Usado em perfumes
Benzoato de benzilo C ₆ H ₅ COOCH ₂ C ₆ H ₅	212,24	323	1,12	– Usado na medicina, na cosmética, como plastificante, fixador e insecticida

1.2 Reacção de Esterificação

Os ésteres são formados pela reacção de um ácido carboxílico com um álcool, com a eliminação de uma molécula água. Também podem ser sintetizados por uma série de outras reacções, nomeadas como esterificação, utilizando anidridos ácidos, haletos de acilo, aldeídos, cetonas e álcoois (Figura 1.2) ^[6]. Os processos de esterificação mais comuns envolvem uma substituição nucleofílica, onde o composto carbonilo, usado como electrólito, é atacado por um álcool nucleofílico ^[1, 6].

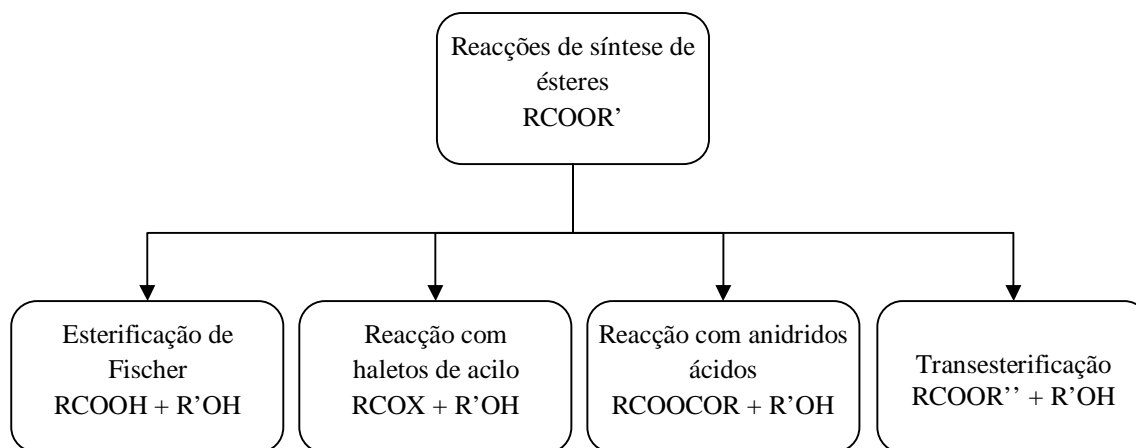


Figura 1.2: Diagrama representativo dos vários tipos de reacção de esterificação.

A síntese de acetato de etilo, via esterificação de Fischer do ácido acético com etanol (equação (1.1)), foi a reacção modelo escolhida para este trabalho, pois é uma reacção simples e permite produzir este éster com elevado rendimento, apesar da conversão ser limitada pelo equilíbrio químico ^[1, 7]. O mecanismo mais conhecido desta reacção é apresentado Figura 1.3.

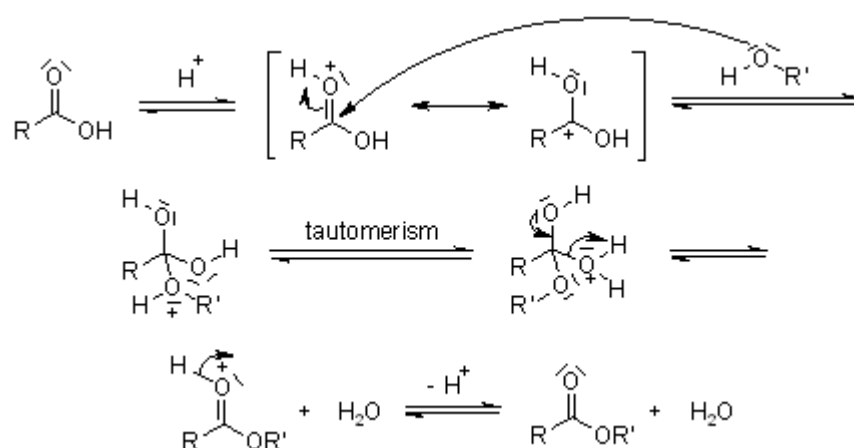
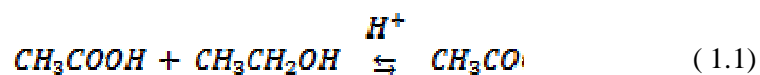


Figura 1.3: Mecanismo da reacção de esterificação de Fischer ^[8].

A velocidade da reacção de esterificação depende da velocidade de autoprotólise do ácido, sendo muito lenta na ausência de catalisador ^[5, 9, 10], da concentração, estrutura e substituintes funcionais de ambos os reagentes, da temperatura e do catalisador ^[11]. Ao sintetizar ésteres, os álcoois primários são os mais reactivos: os álcoois etílico, propílico e butílico reagem praticamente à mesma velocidade e atingem-se conversões de equilíbrio semelhantes. Nas mesmas condições, os álcoois secundários reagem muito mais lentamente e as conversões de equilíbrio obtidas são menores. Os álcoois terciários são os que reagem mais devagar, e as conversões de equilíbrio são geralmente baixas (1-10%) ^[6]. De forma geral, a conversão e a velocidade de reacção diminuem com o aumento da massa molecular e com o comprimento da cadeia do álcool ^[12].

Em relação aos ácidos, os de cadeia linear reagem mais facilmente do que os de cadeia ramificada, particularmente se a ramificação se encontra na posição α . No entanto, a conversão dos ácidos substituídos é maior do que as dos ácidos de cadeia linear. Os ácidos aromáticos reagem lentamente, mas proporcionam conversões de equilíbrio elevadas ^[6, 7].

Têm sido realizados vários estudos sobre o processo de optimização das reacções de esterificação. O efeito de parâmetros tais como a velocidade de agitação, a razão molar dos reagentes, o tamanho e o tipo das partículas de catalisador, tem sido estudado para diversas reacções de esterificação ^[13-15]. Mazzotti *et al.* estudaram a influência da temperatura, razão molar dos reagentes, e quantidade de catalisador, sobre a reacção de esterificação do ácido acético com etanol, na presença de uma resina (Amberlyst 15) ^[14]. Na gama de temperaturas estudadas (40 – 70°C) verificaram que a velocidade de reacção aumenta com a temperatura, e por outro lado, a conversão de equilíbrio permanece constante. Comprovaram que a velocidade de reacção é proporcional à massa de catalisador e verificaram que o excesso de um dos reagentes promove a reacção no sentido directo aumentando a velocidade de reacção e a conversão de equilíbrio ^[14].

Como foi referido anteriormente a esterificação é favorecida quando se utiliza um catalisador, que pode ser homogéneo, heterogéneo ou enzimático. Catalisadores homogéneos, como o nome indica, encontram-se na mesma fase que os reagentes utilizados e nesta classe incluem-se os ácidos minerais (e.g. H_2SO_4 , HCl). Pelo contrário, os catalisadores heterogéneos encontram-se numa fase diferente do fluido reaccional. Os catalisadores enzimáticos são de origem biológica e possuem uma complexidade superior à

dos outros tipos de catalisadores ^[16-18]. As principais vantagens e desvantagens associadas aos três tipos de catalisador são apresentadas Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Vantagens e desvantagens dos catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimáticos ^[5, 10, 16, 18-20].

	Catalisador Homogêneo	Catalisador Heterogêneo	Catalisador Enzimático
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> – Sensibilidade reduzida ao envenenamento – Problemas associados à difusão são reduzidos – Custo reduzido 	<ul style="list-style-type: none"> – Fácil recuperação e reutilização do catalisador – Larga gama de aplicabilidade – Elevada estabilidade térmica (e.g. zeólitos) – Tempo de vida longo – Baixa corrosão dos equipamentos 	<ul style="list-style-type: none"> – Elevada actividade e selectividade – Condições de operação moderadas (temperatura baixas) – Facilidade de recuperação do biocatalisador suportado.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> – Difícil separação do catalisador e dos produtos – Elevada corrosão dos equipamentos – Problemas ambientais 	<ul style="list-style-type: none"> – Possibilidade de envenenamento. – Limitações difusionais – Baixa estabilidade térmica (e.g. resinas) 	<ul style="list-style-type: none"> – Baixa estabilidade térmica – Gama de pH muito estreita para uma boa aplicabilidade – Recuperação do catalisador é complicada no caso de enzimas livres – Custo elevado

1.2.1 Catálise Heterogénea

As reacções de esterificação entre ácidos carboxílicos e álcoois são geralmente catalisadas por ácidos minerais fortes, que associam ao processo diversas desvantagens, como se mostra na Tabela 1.2. Assim a utilização de catalisadores heterogêneos é uma alternativa muito atractiva uma vez que elimina os problemas associados à corrosão dos equipamentos e facilita a separação do catalisador e a purificação dos produtos ^[18]. Devido às suas propriedades, os catalisadores heterogêneos aceleram reacções em fase gasosa, em fase líquida e em sistemas multifásicos. O mecanismo geral de catálise heterogénea envolve várias etapas como mostra a Figura 1.4 ^[17].

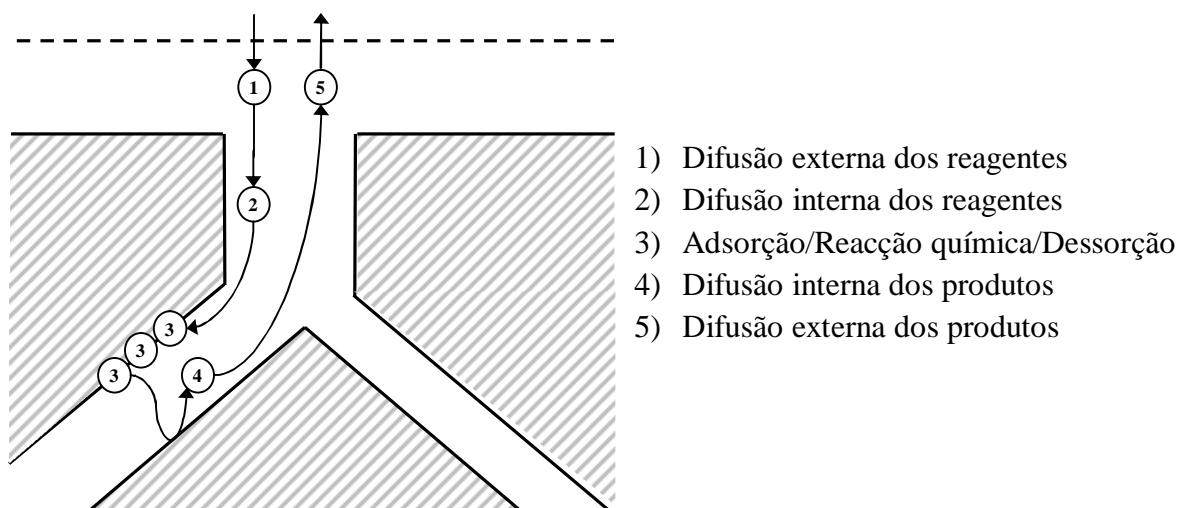


Figura 1.4: Mecanismo geral de uma reação catalítica, adaptado de [17].

As reações são controladas pela reactividade de ambos os reagentes à superfície do catalisador, podendo a velocidade global de reação ser controlada por alguns factores, tais como: limitações difusionais externas, limitações difusionais internas, velocidade de adsorção/dessorção e a velocidade de reação propriamente dita ^[7, 17, 21, 22].

Os catalisadores ácidos sólidos têm diversas aplicações na indústria petroquímica, onde têm substituído amplamente os catalisadores homogêneos tradicionais na transformação de hidrocarbonetos ^[16]. Além de serem convenientes para manipulação, os catalisadores sólidos podem ser utilizados a temperaturas mais elevadas e muitas vezes promovem maior selectividade ao produto. Entre os catalisadores sólidos utilizados encontram-se os zeólitos e as resinas de permuta iónica que diferem entre si principalmente em relação às estabilidades térmica e química. Regra geral, os zeólitos apresentam uma área superficial específica superior às resinas, no entanto o volume de poros não é muito distinto (ver Tabela 1.3). Okuhara *et al.* estudaram o comportamento de vários catalisadores sólidos (Amberlyst 15, H-ZSM-5 e Nafion) em reações de hidrólise de ésteres e comprovaram que a actividade se podia ordenar como: Amberlyst 15 > H-ZSM-5 > Nafion ^[23].

Tabela 1.3: Catalisadores sólidos e algumas características.

Tipo	Nome	Área superficial específica (m².g⁻¹)	Volume poros (cm³.g⁻¹)	REF
Zeólitos	SAC – 13	418	>0,6	[24]
	SZ	155	0,15	
	WZ	115	0,15	
	H β	620	0,35	
Resinas	Amberlyst 15	53	0,4	[25, 26]
	Amberlyst 16	30	0,2	
	Nafion NR50	0,02	Não porosa	
	Nanocompósito Nafion/sílica	200	0,7	

1.2.1.1 Estrutura e Função das Resinas de Permuta Iônica

Resinas são polímeros orgânicos reticulados, normalmente na forma de pequenas esferas, sintetizados por polimerização ou copolimerização. Chamam-se resinas de permuta iônica visto que a sorção de iões ocorre estequiometricamente com a libertação de outros iões do mesmo sinal ^[7, 27]. As resinas são fabricadas de forma a serem preferencialmente selectivas para um ou vários tipos de iões.

As resinas mais vulgares têm em muitos casos o poliestireno como matriz. Este é um polímero solúvel em vários solventes usando-se um agente reticulante, geralmente o divinilbenzeno (DVB), para tornar o material insolúvel. A quantidade de agente reticulante presente na estrutura determina fortemente a porosidade do suporte, o grau de inchamento e a mobilidade dos iões na resina. Ao suporte são fixados grupos funcionais iónicos, por exemplo ácido sulfónico, grupos amino, grupos complexantes e, dependendo do grupo funcional, as resinas podem ser ácidas (resinas catiónicas) ou básicas (resinas aniónicas) (Tabela 1.4) ^[14, 27, 28]. As propriedades da resina, como acidez, densidade de centros activos, área de superficial específica e volume de poros específico, são função do grupo funcional e do suporte.

Tabela 1.4: Classificação de resinas de permuta iónica ^[27].

Tipo de Resina	Grupo Funcional
Catiónica do tipo ácido forte	Sulfónico: $R-SO_3 H$
Catiónica do tipo ácido fraco	Carboxílicos: $R - COOH$
Aniónica do tipo I base forte	Amino: $R-N^+ (CH_3)_3 Cl^-$
Aniónica do tipo II base forte	$R-N^+ (CH_3)_2 (CH_2)_2 OH Cl^-$
Aniónica do tipo base fraca	Amino: $R-N^+ (CH_3)_2$
Complexantes	$R-SH$
	$R-CH_2 N(CH_2 COOH)_2$
	$R-CH_2 NHCH_2 CH_2 PO_3 H$

As resinas ácidas têm sido utilizadas comercialmente como catalisadores sólidos em diversas áreas, tais como ^[7, 25]:

- Eterificação de olefinas com álcoois, por exemplo, o acoplamento do isobuteno com o metanol para formar éter metil t-butílico.
- Desidratação de álcoois, por exemplo, desidratação do t-butanol para formar o isobuteno.
- Alquilação de fenóis
- Reacções de condensação, por exemplo, produção de bisfenol-A a partir de fenol e acetona.
- Hidratação de olefinas para formar álcoois, por exemplo, hidratação do propeno para formar propan-2-ol.
- Esterificação e hidrólise de ésteres.

A utilização de resinas de permuta iónica acarreta algumas vantagens e desvantagens como se resume na Tabela 1.5.

Tabela 1.5: Desvantagens e vantagens associadas ao uso de resinas de permuta iónica ^[28-30].

Desvantagens	Vantagens
Baixa estabilidade a temperaturas superiores a 120°C.	Catalisador com centros activos fortes e elevada área específica.
Necessária regeneração.	Tempos de vida longos.
Baixa resistência ao atrito e abrasão.	Fácil separação do produto.
Desfragmentação, contaminando os produtos.	Ausência de resíduos resultantes do uso de ácidos solúveis.

1.2.1.2 Estudos de Esterificação com Resinas de Permuta Iónica

Um dos primeiros avanços relativos ao uso de resinas na esterificação resulta do seu aperfeiçoamento para promover a selectividade. Originalmente, este tipo de catalisadores permitia que uma maior proporção de álcool penetrasse no interior da resina com relativa exclusão do ácido, promovendo a desidratação do álcool e consequente formação de éter, o que reduzia o rendimento da reacção de esterificação. Este problema foi ultrapassado através do desenvolvimento de resinas onde a maioria dos centros activos está acessível tanto para o ácido como para o álcool. Assim a reacção de esterificação, que é muito mais rápida do que a reacção de eterificação, é predominante ^[25]. Exemplos de resinas utilizadas na esterificação são a Amberlyst 15, Dowex 50, Indion 130, Nafion e nanocompósito Nafion/sílica (ver Tabela 1.6) ^[25, 31]. À excepção das resinas Nafion, todas as outras possuem uma matriz de poli(estireno-co-divinilbenzeno). A resina utilizada neste trabalho foi Amberlyst 15 e na Tabela 1.7 apresentam-se as suas principais características físico-químicas.

Tabela 1.6: Exemplos de resinas utilizadas na esterificação e algumas propriedades.

Catalisador	Tamanho (mm)	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Capacidade (meq _{H⁺} .g ⁻¹)	Temperatura máxima (°C)
Amberlyst 15	0,35 – 1,2	53	4,7	120
Indion 130	0,55	–	4,5	120
Dowex 50	0,3 – 1,2	gel	0,6	120
Nafion NR50	–	0,02	0,9	280
Nanocompósito Nafion/sílica	–	200	0,15	280

Tabela 1.7: Características Físico-químicas da resina Amberlyst 15.

		Ref
Esqueleto	estireno - divinilbenzeno	[14]
Tipo	Ácido forte	
Estrutura	Macroreticular	
Grupo funcional	Grupos sulfónicos (SO ₃ H)	
Forma iónica	Catiónica	
Grau de reticulação	20%	
Diâmetro das partículas	0,35 – 1,2 mm	
Porosidade	0,36	
Concentração de centros activos	4,7 meq _{H+} .g ⁻¹	
Densidade das partículas	1410 kg.m ⁻³	[32]
Área superficial específica	53 m ² .g ⁻¹	
Diâmetros dos poros	300	
Volume de poros específico	0,40 cm ³ .g ⁻¹	
Temperatura máxima de operação	120°C	

1.2.2 Catálise Enzimática

O recente crescimento da preferência dos consumidores por produtos naturais indica que a biocatálise pode ser uma alternativa interessante à síntese química. Enzimas são proteínas com actividade catalítica, sintetizadas por organismos vivos. Cada enzima tem uma estrutura tridimensional única, com locais de ligação que são química e geometricamente compatíveis com uma molécula de reagente (substrato) ou com um grupo de reagentes quimicamente semelhantes, ou seja, as enzimas tem a capacidade de reconhecer os substratos com que são compatíveis [5, 33-35].

As enzimas apresentam características que são comuns aos catalisadores químicos, tais como: não alteram o equilíbrio químico das reacções em que participam, baixam a energia de activação da reacção que catalisam, não são destruídas pela reacção que catalisam e são muito selectivas [36, 37].

Problemas relacionados com a recuperação e com a estabilidade da enzima podem ser minimizados imobilizando-a em suportes inertes. Além do mais, a imobilização permite que os processos catalíticos sejam realizados em reactores com um volume pequeno, permitindo assim uma redução no custo de operação ^[19, 36-39]. Na Tabela 1.8 são indicadas as vantagens e restrições mais significativas do uso de biocatalisadores imobilizados.

Tabela 1.8: Vantagens e desvantagens da imobilização de enzimas

Vantagens	Desvantagens
Retenção do biocatalisador no reactor (possível reutilização do biocatalisador ou possibilidade de operar em modo contínuo; minimização da contaminação do produto)	Perda da actividade catalítica durante a etapa de imobilização (exposição a condições de pH, temperatura extremas; exposição a reagentes tóxicos)
Concentrações elevadas do biocatalisador (bioconversão mais rápida, essencial na presença de substratos instáveis; minimização de reacções secundárias)	Perda de actividade catalítica devida à matriz de imobilização (variações locais de pH; restrições estereoquímicas de acesso ao centro activo; restrições à transferência de massa)
Microambiente do biocatalisador controlado (manipulação da actividade e especificidade catalítica; incremento da estabilidade catalítica)	Perda de actividade catalítica durante a bioconversão (perda do biocatalisador; poros com diâmetros variados; necessário o controlo da composição da corrente de alimentação)

As enzimas têm sido amplamente utilizadas em reacções de esterificação, salientando-se o uso de lipases, como a Novozym 435 (ver características na Tabela 1.9). Usualmente são realizadas em solventes orgânicos, onde as enzimas são muito estáveis em comparação com a estabilidade em água ^[40, 41].

Tabela 1.9: Características da Novozym 435 ^[42].

Esqueleto do suporte	Resina acrílica
Estrutura	Macroreticular
Área superficial	80 m ² .g ⁻¹
Densidade	0,43 g.cm ⁻³

Geralmente, as enzimas funcionam sob condições moderadas de temperatura e pH, usualmente próximas das que são observadas em organismos vivos, e a actividade

enzimática depende de vários factores, nomeadamente: natureza do substrato e do solvente, pH do meio, temperatura e quantidade de água presente na mistura reaccional [36, 37].

As enzimas são geralmente activas numa gama de pH próxima do pH neutro. No entanto, para a maioria das enzimas existe um valor de pH para o qual a formação do complexo enzima/substrato é favorecida e o valor da actividade enzimática é máximo (pH óptimo). O pH óptimo varia geralmente com a temperatura e concentração do substrato [5, 33]. A velocidade da reacção enzimática também é influenciada pela temperatura tal como qualquer processo químico. No entanto, as enzimas possuem uma estrutura terciária que deve ser mantida, pelo que um aumento excessivo da temperatura pode conduzir à desnaturação da enzima e à perda de estabilidade do complexo enzima/substrato. A velocidade de reacção atinge um máximo para uma determinada temperatura, e para valores superiores de temperatura observa-se uma perda de actividade [5].

A reacção de esterificação dá origem a dois produtos distintos, água e éster, como já foi referido anteriormente. O efeito do éster na conversão não é significativo, mas a influência da água é muito relevante durante a esterificação enzimática, uma vez que pequenas quantidades de água são necessárias para hidratar, manter a actividade catalítica e a conformação da enzima durante a reacção [19, 39]. Por outro lado, a estabilidade da enzima diminui com o aumento da quantidade de água, sendo assim necessário determinar o teor de água mais adequado para a reacção. Chulalaksananukul *et al.* estudaram o efeito da quantidade de água sobre a actividade catalítica de uma enzima e constataram que a velocidade inicial de reacção aumenta com o aumento da quantidade de água até atingir um valor máximo, diminuindo então até chegar a zero. Os resultados também revelaram que a quantidade ideal de água aumenta com a temperatura [22]. Outros autores observaram que, além da diminuição da actividade catalítica e da perda de estabilidade da enzima, a acumulação de água resulta na diminuição da conversão de equilíbrio. Têm sido referidos diferentes métodos para controlar a quantidade de água durante a reacção, citando-se como exemplo a pervaporação, a adsorção selectiva e a utilização de um solvente orgânico [5, 19, 33, 39].

1.2.3 Limitação Termodinâmica da Conversão

Como foi referido anteriormente a reacção de esterificação é reversível sendo limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Portanto é necessário adoptar estratégias que

permitam deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos, como por exemplo a utilização de um excesso de um reagente ou a remoção contínua de um dos produtos ^[3, 43-45]. A remoção contínua de água insere-se num ramo da engenharia química que se encontra em larga expansão, designado por “intensificação de processos”. Este consiste no desenvolvimento de equipamentos e processos inovadores que oferecem melhorias drásticas na produção de produtos químicos, reduzindo o volume dos equipamentos, o consumo de água e de energia e a formação de desperdícios, conduzindo a tecnologias mais baratas, seguras e sustentáveis ^[44, 46]. Esta área divide-se em intensificação de equipamentos (novos reactores, misturadores intensivos e dispositivos de transferência de calor e/ou massa) e intensificação de métodos (integração de reacção e separação, novos tipos de separação e novas fontes de energia) (ver Figura 1.5) ^[44, 47]. Estas abordagens tecnológicas estão associadas com a melhoria significativa dos processos de produção, que permitem minimizar as limitações à transferência de massa e energia e maximizar a velocidade de reacção ^[44].

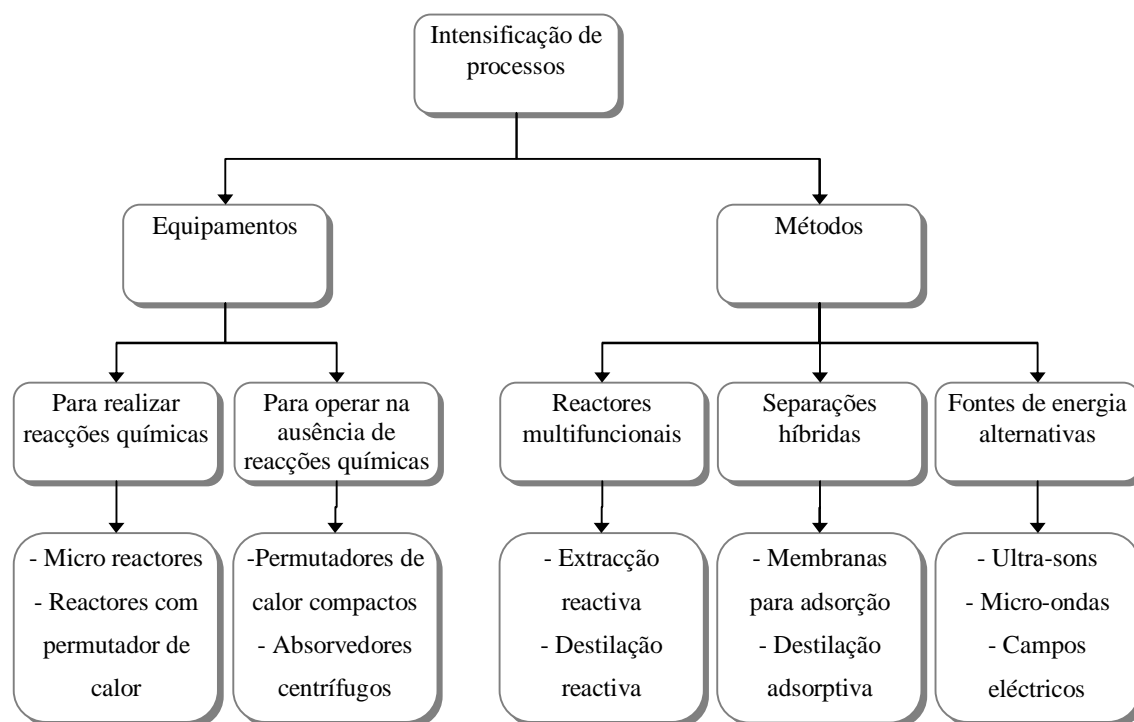


Figura 1.5: Áreas abrangidas pela intensificação de processos; adaptado de [47].

Os reactores multifuncionais, são um dos métodos de intensificação de processos, e podem ser descritos como reactores que combinam a reacção química com outro processo que seria realizado numa peça de equipamento distinta. Na maioria dos casos, referem-se à

integração de reacção e separação com o objectivo de beneficiar da interacção entre estes dois processos. Por exemplo, a extracção de um dos produtos de uma reacção reversível desloca o equilíbrio químico no sentido directo ^[46, 47]. Além disso, a integração de reacção química e separação física numa única unidade pode levar a uma redução significativa dos custos de investimento e de exploração ^[48]. Analisam-se de seguida duas aplicações importantes como a destilação reactiva e a extracção reactiva.

1.2.3.1 Destilação Reactiva

A destilação reactiva (catalítica) é um dos exemplos mais conhecidos de integração de uma reacção com separação e é utilizada comercialmente. O reactor multifuncional é, neste caso, uma coluna de destilação que tem um catalisador como enchimento; os reagentes são convertidos por acção do catalisador, enquanto os produtos são continuamente separados por fraccionamento (superando-se assim as limitações de equilíbrio). O catalisador heterogéneo utilizado na destilação reactiva é incorporado numa estrutura de suporte constituída por fibra de vidro e fios de malha, que facilita a distribuição dos líquidos e remoção dos gases ^[46, 47, 49]. O número de indústrias que aplica este tipo de tecnologia tem aumentado nos últimos trinta anos, podendo-se citar o exemplo da *Eastman Chemical* que produz acetato de metilo por esta via. A aplicação da destilação reactiva nesta empresa implicou a substituição de várias unidades de reacção e separação por uma coluna de destilação reactiva integrada (ver Figura 1.6) diminuindo o número de peças de equipamento de 28 para 3 ^[46].

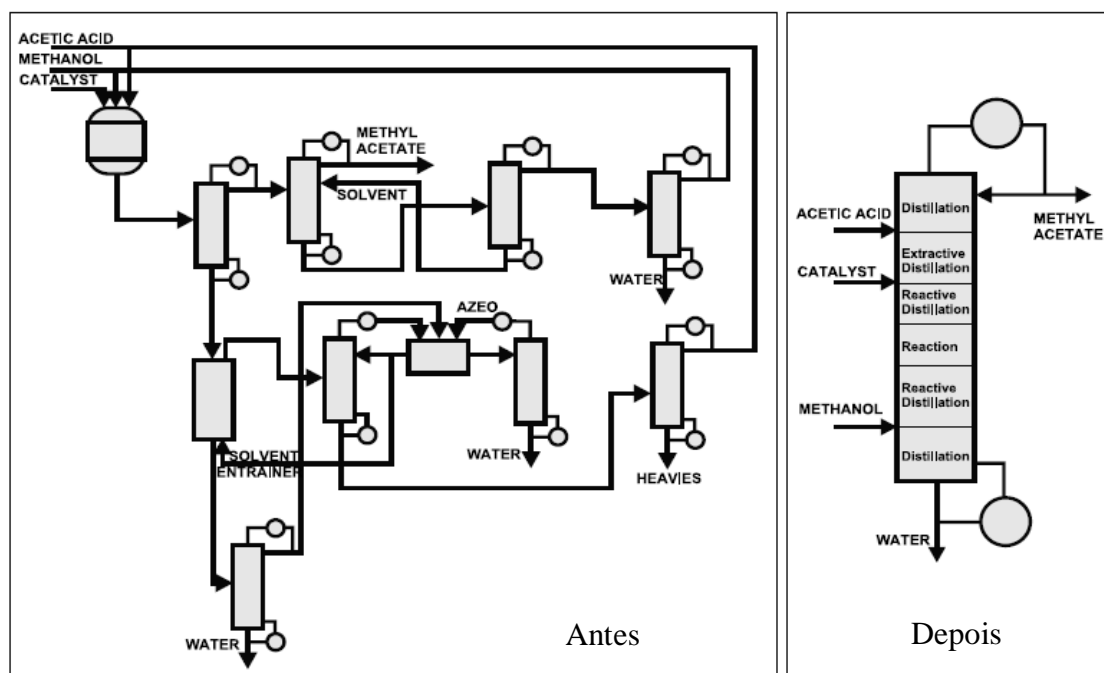


Figura 1.6: Diagrama representativo da integração dos processos reactivos e de separação implementados por *Eastman Chemical* ^[46].

1.2.3.2 Extração Reactiva

A esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois pode ser realizada com vantagem na presença de um solvente orgânico, porque o solvente pode extrair preferencialmente o éster à medida que este se vai formando (ver Figura 1.7) ^[44, 50, 51]. A extração reactiva trás algumas vantagens e desvantagens em relação aos processos onde apenas ocorre reacção, e estão resumidos na Tabela 1.10.

A extração reactiva depende de diversos parâmetros tais como, a distribuição das diferentes moléculas pelas duas fases, propriedades do solvente, temperatura, pH e do modo de operação do extractor ^[52]. A temperatura tem grande impacto sobre a cinética da reacção de esterificação, bem como sobre o equilíbrio líquido-líquido. Assim a escolha da temperatura é importante para alcançar a conversão desejada no menor espaço de tempo ^[50, 51].

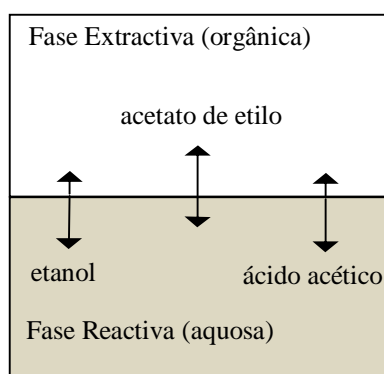


Figura 1.7: Esquema simplificado de um reactor/extractor, adaptado de [51]. O comprimento das setas indica a afinidade da molécula para a fase em questão.

Tabela 1.10: Vantagens e desvantagens associadas à extracção reactiva ^[3, 19, 33].

Vantagens	Desvantagens
Solubilização de produtos hidrófobos	Limitações à transferência de massa e calor
O equilíbrio químico desloca-se no sentido de formação dos produtos	Formação de emulsões
Fácil recuperação dos produtos	

As unidades de contacto contínuas podem operar em contra ou co-corrente, sendo a operação em co-corrente a mais adequada. No caso da síntese do acetato de butilo na presença de um solvente orgânico em contracorrente, o solvente extrai o ácido acético da fase reactiva diminuindo a sua conversão. Este exemplo demonstra que o solvente seleccionado deve, preferencialmente, extrair os produtos e não os reagentes, a fim de conseguir um bom desempenho ^[51]. Além da capacidade de extracção a escolha do solvente deve considerar vários parâmetros, tais como viscosidade, densidade, ponto de ebulição ^[5, 33, 41].

A esterificação heterogénea do ácido acético com metanol foi estudada na presença de diversos solventes orgânicos por Lux *et al.* (ver Figura 1.8). Os autores concluíram que os hidrocarbonetos alifáticos têm um bom desempenho na extracção do acetato de metilo. No entanto os hidrocarbonetos de baixo peso molecular devem ser evitados porque apresentam alguma solubilidade em água. Os álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres

revelaram-se inadequados porque extraem quantidades significativas de ácido e diminuem o rendimento da reacção ^[44].

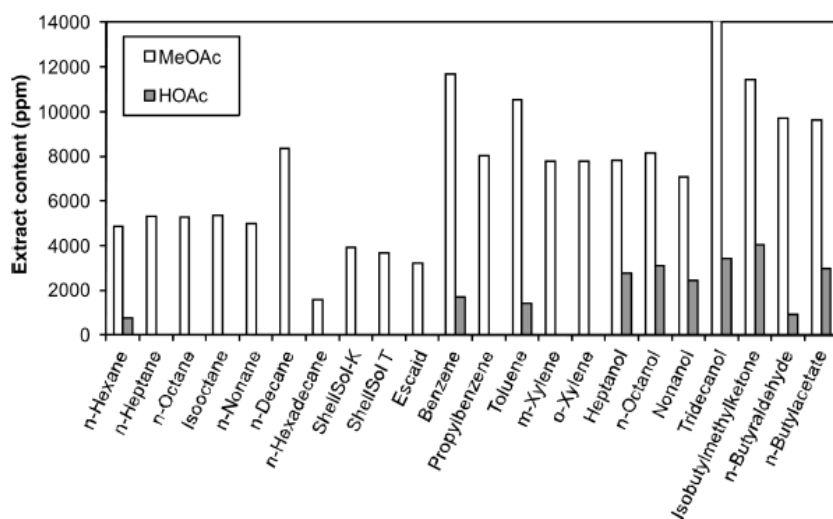


Figura 1.8: Comparação de vários solventes utilizados em extracção reactiva ^[44].

2 Modelação

Nesta secção apresenta-se a modelação da reacção de esterificação catalisada, realizada na presença de um solvente orgânico. O capítulo começa com a cinética de reacção e o equilíbrio químico. Seguidamente, e como se trata de um sistema trifásico, aborda-se o equilíbrio de fases, o transporte de massa e as equações de conservação. Termina-se com o cálculo das difusividades efectivas baseado nas equações de Maxwell-Stefan.

2.1 Cinética da Reacção de Esterificação

A reacção de esterificação do ácido acético com etanol pode ser representada pela equação química:



onde A representa o ácido acético, B o etanol, C a água e D o acetato de etilo. A velocidade de reacção, traduz-se por:

$$r = k \left(a_A a_B - \frac{a_C a_D}{K_{eq}} \right) \quad (2.2)$$

onde k representa a constante cinética, K_{eq} a constante de equilíbrio termodinâmico e a_i a actividade do componente i . A actividade corresponde ao produto da fracção molar, x_i , pelo coeficiente de actividade γ_i :

$$a_i = x_i \times \gamma_i \quad (2.3)$$

Os coeficientes de actividade das espécies envolvidas foram calculados pelo método de contribuição de grupos de UNIFAC ^[53].

2.2 Equilíbrio Químico

A constante de equilíbrio termodinâmico pode ser calculada a partir da energia de Gibbs padrão da reacção, ΔG_r^0 , de acordo com:

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{RT}\right) \quad (2.4)$$

onde T é a temperatura de referência e R a constante dos gases ideais.

Por outro lado, no processo de esterificação, geralmente é necessário o valor de K_{eq} que pode ser determinado a partir das fracções molares x_i e dos coeficientes de actividade γ_i por:

$$K_{eq} \equiv \prod x_i^{\nu_i} \times \prod \gamma_i^{\nu_i} = K_x \times K_\gamma \quad (2.5)$$

onde ν_i representa o coeficiente estequiométrico da espécie i , quando a reacção química se escreve como $0 = \sum \nu_i A_i$. A constante de equilíbrio apenas é função da temperatura e essa dependência é traduzida pela equação de van't Hoff:

$$K_{eq}(T) = K_{eq}(T^0) \times \exp\left[\frac{-\Delta H_r}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right] \quad (2.6)$$

Os valores da constante de equilíbrio utilizados nesta dissertação foram determinados a partir de valores da literatura e convertidos para as temperaturas de trabalho pela equação (2.6), usando $\Delta H_r(50^\circ C) = -5,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta G_r^0 = -6,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

2.3 Equilíbrio de Fases

A modelação de separações reactivas, como a extracção reactiva, requer modelos termodinâmicos fiáveis que descrevam tanto o equilíbrio químico como o equilíbrio de fases. A condição de equilíbrio termodinâmico entre duas fases líquidas, aquosa e orgânica, implica a igualdade de fugacidades nas duas fases, o que determina que:

$$y_i \gamma_i^{org} = z_i \gamma_i^{aq} \quad (2.7)$$

onde z_i é a fracção molar do componente i na fase aquosa, y_i a sua fracção na fase orgânica, γ_i^{aq} e γ_i^{org} são os seus coeficientes de actividade nas fases aquosa e orgânica, respectivamente. A equação (2.7) pode ser apresentada na forma de uma relação de distribuição:

$$y_i = K_i z_i \quad (2.8)$$

onde se define K_i como o coeficiente de distribuição ou de partição:

$$K_i \equiv \frac{\gamma_i^{aq}}{\gamma_i^{org}} \quad (2.9)$$

O balanço molar ao componente i escreve-se como:

$$n_i = n_i^{aq} + n_i^{org} \quad (2.10)$$

onde n_i é o número total de moles da espécie i , n_i^{aq} o seu valor na fase aquosa e n_i^{org} na fase orgânica. Assim, o balanço material global obtém-se da equação (2.10) por soma de todas as N_c espécies:

$$n_t = n_t^{aq} + n_t^{org} \quad (2.11)$$

As fracções molares de cada componente i são calculadas com base na distribuição molar em cada fase:

$$z_i = \frac{n_i^{aq}}{\sum_j^{N_c} n_j^{aq}} \quad (2.12)$$

$$y_i = \frac{n_i^{org}}{\sum_j^{N_c} n_j^{org}} \quad (2.13)$$

e satisfazem as restrições:

$$\sum_{i=1}^{N_c} z_i = \sum_{i=1}^{N_c} y_i = 1 \quad (2.14)$$

Combinando as equações (2.7) a (2.14) obtém-se a equação que permite calcular o número total de moles numa das fases, por exemplo, n_t^{org} :

$$\sum_i^{N_c} \frac{n_i(1 - K_i)}{n_t + n_t^{\text{org}}(K_i - 1)} = 0 \quad (2.15)$$

Como inicialmente apenas se conhece o número global de moles de cada componente (n_i), a solução do problema implica um método iterativo pois os valores de K_i dependem da composição das duas fases. Na Figura 2.1 encontra-se o algoritmo de cálculo que foi implementado em Matlab para calcular os equilíbrios líquido-líquido (ELL) necessários à resolução do sistema. Os coeficientes de actividade foram calculados pelo método de contribuição de grupos UNIFAC.

2.4 Modelação do Sistema Reaccional Trifásico

As reacções foram conduzidas na presença de um catalisador sólido, num reaktor descontínuo fechado, com agitação e controlo de temperatura. Uma vez que a esterificação foi realizada em presença de solvente orgânico (*n*-hexano), o sistema em estudo pode ser dividido em três regiões distintas como se mostra na Figura 2.2 a fase aquosa da resina, a fase orgânica externa e a (possível) fase aquosa externa. Os pressupostos do modelo são:

- 1) A reacção ocorre na fase aquosa no interior da resina.
- 2) As fases orgânica e aquosa externas estão em equilíbrio instantâneo.
- 3) Existe um filme em redor das partículas de resina (filme externo).
- 4) Não existem limitações difusionais internas.
- 5) O reaktor encontra-se a temperatura e pressão constantes.

O volume reaccional foi considerado constante uma vez que a amostragem foi inferior a 10% do volume total. A Figura 2.3 representa esquematicamente o perfil de composições do sistema em estudo.

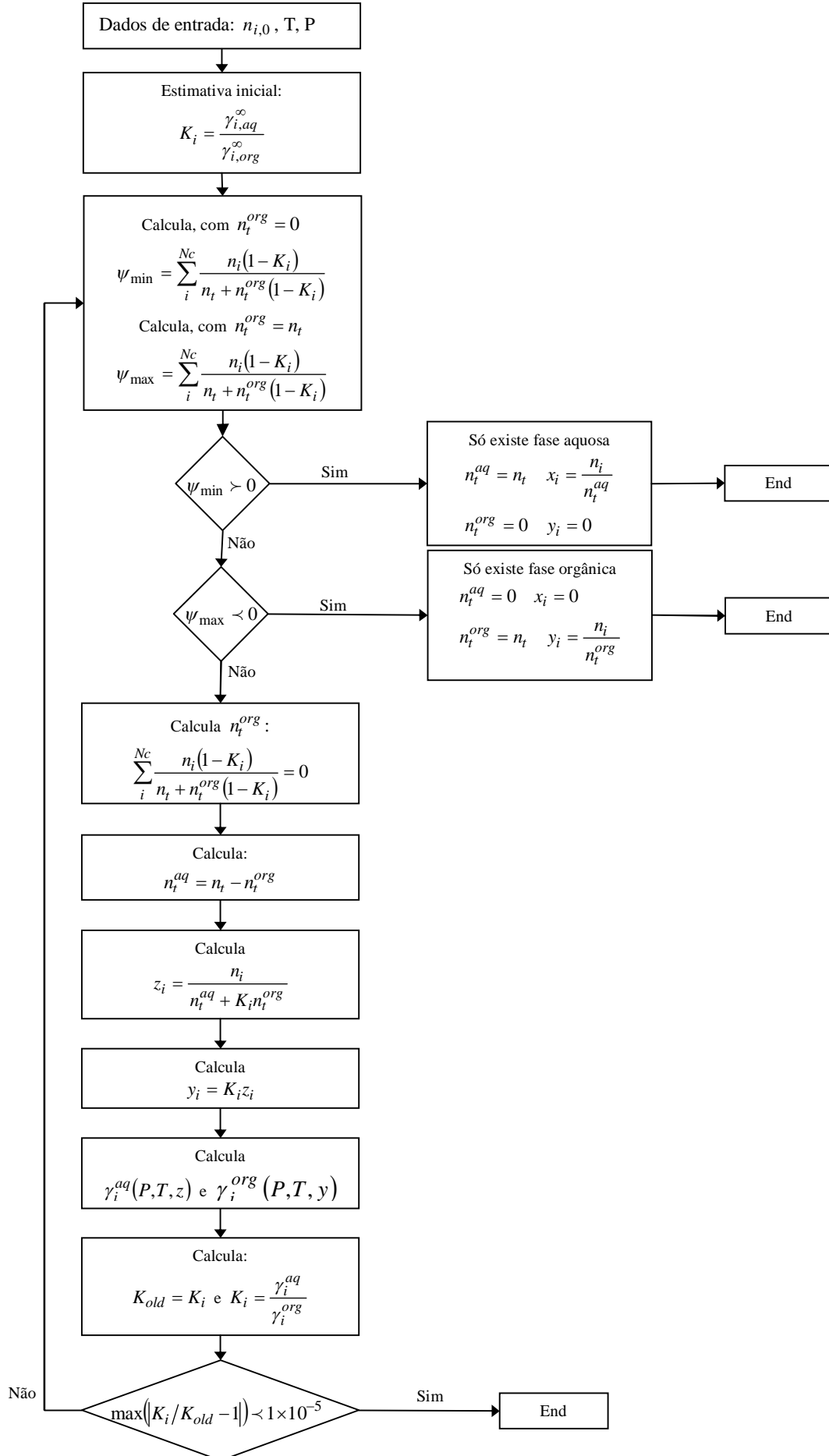


Figura 2.1: Diagrama de cálculo do ELL.

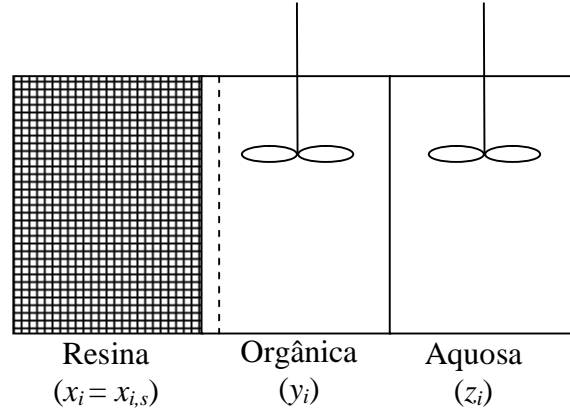


Figura 2.2: Representação esquemática do sistema trifásico com indicação das fracções molares em cada região.

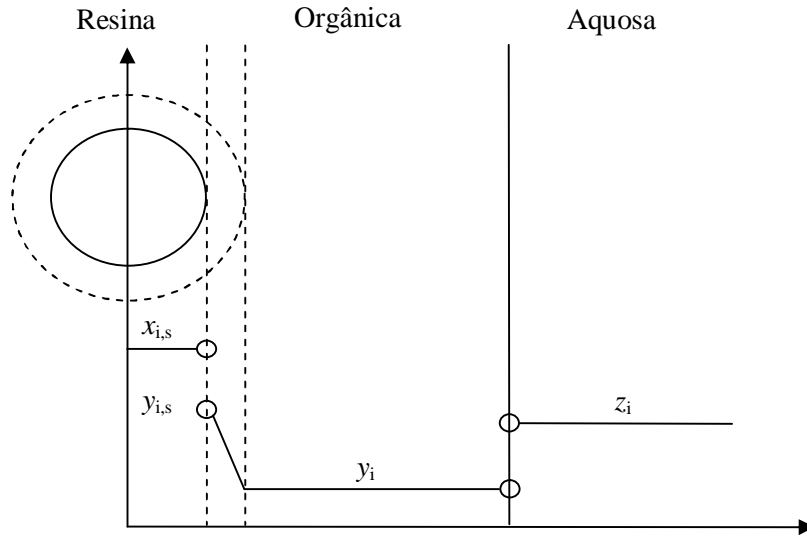


Figura 2.3: Representação esquemática dos perfis de composições no sistema trifásico.

O balanço material global (três fases) de cada espécie i traduz-se por:

$$v_i r_s^{res} W_{cat} = \frac{dn_{i,s}^{res}}{dt} + \frac{dn_i^{aq}}{dt} + \frac{dn_i^{org}}{dt} \quad i = A, B, C, D, E \quad (2.16)$$

A conversão do ácido acético ao longo da reacção calcula-se pela definição:

$$X_A = 1 - \frac{n_A}{n_{A,0}} \quad (2.17)$$

onde $n_{A,0}$ é o número de moles de ácido acético inicial.

Quando a reacção se realiza com um catalisador sólido, os reagentes difundem através do filme externo e através dos poros até aos centros activos. A espessura da camada limite externa pode ser reduzida pela agitação da mistura, minimizando ou eliminando a influência desta resistência de transporte. De acordo com Antunes ^[54], as limitações intraparticulares são desprezáveis para partículas de resina do tamanho utilizado.

Como as duas fases fluidas externas estão em equilíbrio instantâneo, não se individualizam balanços materiais para cada uma. Por outro lado, o balanço ao catalisador inclui os termos de reacção, acumulação e transporte:

$$v_i r_s^{res} W_{cat} = N_i A W_{cat} + \frac{dn_{i,s}^{res}}{dt} \quad (2.18)$$

onde A é a área da superfície externa das partículas por unidade de massa de catalisador e N_i representa o fluxo molar total de $(N_c - 1)$ espécies e é traduzido por:

$$N_i = k_{f,i} (y_{i,s} - y_i) + y_{i,s} N_t \quad (2.19)$$

em que N_t representa o fluxo global, e $k_{f,i}$ o coeficiente de transferência de massa por convecção no filme, ambos determinados pelas seguintes expressões matemáticas:

$$N_t = \sum_j^{N_c} N_j \quad (2.20)$$

$$k_{f,i} = \frac{D_{ef,i}}{\delta} \quad (2.21)$$

onde δ é a espessura do filme e $D_{ef,i}$ a difusividade efectiva de i . É relevante referir que há apenas $N_c - 1$ equações de fluxo independentes, sendo o fluxo do último componente determinado pela equação (2.20).

2.5 Cálculo de Difusividades Efectivas

As difusividades efectivas de cada componente no filme em torno do catalisador, $D_{ef,i}$, necessárias para calcular os coeficientes de transferência de massa por convecção pela equação (2.21), são estimados segundo a abordagem de Maxwell-Stefan (MS), pois trata-se de uma mistura multicomponente. Combinando as equações de MS com a Lei de Fick

generalizada obtém-se uma expressão para o calculo de $D_{ef,i}$ em função das difusividades de MS (\bar{D}_{ji}), das composições binárias e dos fluxos molares.

$$\frac{1}{D_{ef,j}} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{Nc} \frac{x_i}{\bar{D}_{ji}} \left(1 - \frac{x_j N_i}{x_i N_j} \right) \quad (2.22)$$

A equação (2.22) só é aplicável no caso de soluções ideais, embora tal não seja referido frequentemente na bibliografia existente. O sistema ácido acético/etanol/acetato de etilo/água/*n*-hexano exhibe importantes desvios à idealidade, pelo que as expressões de MS foram corrigidas de forma a considerar a não-idealidade do sistema ^[55]:

$$\frac{1}{D_{ef,j}} = \sum_{i=1}^{Nc-1} \bar{D}_{ji}^{-1} \frac{J_i}{J_j} \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{D_{ef,Nc}} = - \sum_{k=1}^{Nc-1} \bar{D}_{ef,k}^{-1} \frac{J_k}{J_{Nc}} \quad (2.24)$$

onde J_k e J_{Nc} representam, respectivamente, os fluxos dos componentes $i=1,...,Nc-1$ e do último componente (Nc) tomado por referência:

As difusividades de Fick, D_{ji} , podem ser calculada pelas equações de MS, que, na forma matricial, se exprimem por:

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma] \quad (2.25)$$

onde:

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{\bar{D}_{ij}} - \frac{1}{\bar{D}_{1Nc}} \right) \quad (2.26)$$

$$B_{ii} = \frac{x_i}{\bar{D}_{ij}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{Nc} \frac{x_k}{\bar{D}_{ik}} \quad (2.27)$$

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad (2.28)$$

e δ_{ij} representa a função de Kronecker. Os coeficientes de actividade foram calculados pelo modelo UNIFAC. As difusividades binárias de MS na mistura multicomponente, D_{ij} , podem ser estimadas por extensão da relação de Vignes:

$$D_{ij} = (D_{ij}^o)^{(1+x_j-x_i)/2} (D_{ji}^o)^{(1+x_i-x_j)/2} \quad (2.29)$$

em que D_{ij}^o e D_{ji}^o correspondem aos coeficientes de difusão molecular a diluição infinita. Estes foram calculados pela equação de Wilke-Chang ^[56]:

$$D_{ij}^o = D_{ij}^o = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\varphi_j M_j)^{1/2} T}{\mu_j V_{eb,i}^{0,6}} \quad (2.30)$$

onde os índices i e j representam, respectivamente, soluto e solvente, M_j é a massa molecular, μ_j a viscosidade do solvente, φ_j o factor de associação e $V_{eb,i}$ o volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição. Todas as variáveis são expressas nas unidades do sistema cgs, com excepção da viscosidade que vem cP.

3 Procedimento Experimental

Nesta secção apresentam-se os materiais e métodos utilizados. Seguidamente descreve-se em detalhe a montagem experimental e listam-se as condições experimentais dos ensaios efectuados.

3.1 Materiais

Como reagentes utilizaram-se o ácido acético (Panreac, 99,7%) e etanol (Carlo Erba, 99,8%). Os catalisadores utilizados foram a resina Amberlyst 15 wet (Rohm and Haas/Aldrich ^[32]) e a Novozym 435 (Novozymes), uma lipase imobilizada numa resina acrílica macroporosa. O solvente usado em algumas reacções foi o *n*-hexano destilado no Laboratório de recuperação de solventes do DQUA, cuja pureza foi aferida por medição do índice de refacção e comparação com uma amostra de *n*-hexano comercial (96,5%, Sigma/Aldrich). Nas titulações utilizaram-se soluções aquosas de NaOH (0,10 – 0,00020 M) aferidas com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio (0,020 M), usando fenolftaleína como indicador.

3.2 Métodos

A esterificação do ácido acético foi realizada num reactor cilíndrico e de fundo copado, em vidro, fechado com tampa de 4 tubuladuras, com capacidade de 250 cm³. Muniu-se o reactor com uma cabeça de agitação (Yellow line OST Basic), um agitador tipo hélice marinha e um selo de glicerina no veio de agitação, chicanas, um condensador Friedrich para evitar perdas por volatilização e um termómetro. Os ensaios foram conduzidos a temperatura controlada (50 e 65 ± 0,1 °C), circulando água na camisa de refrigeração do reactor através de um banho termostático (ThermoHaake DC10). A montagem experimental está representada na Figura 3.1.

Ao longo da reacção foram retiradas alíquotas (1,00±0,015cm³) por sucção através de um tubo de poliestireno, parando a agitação no momento da amostragem para evitar a remoção das partículas de catalisador. A concentração de ácido acético nas alíquotas foi

determinada por titulação ácido-base com soluções de NaOH usando fenolftaleína como indicador.

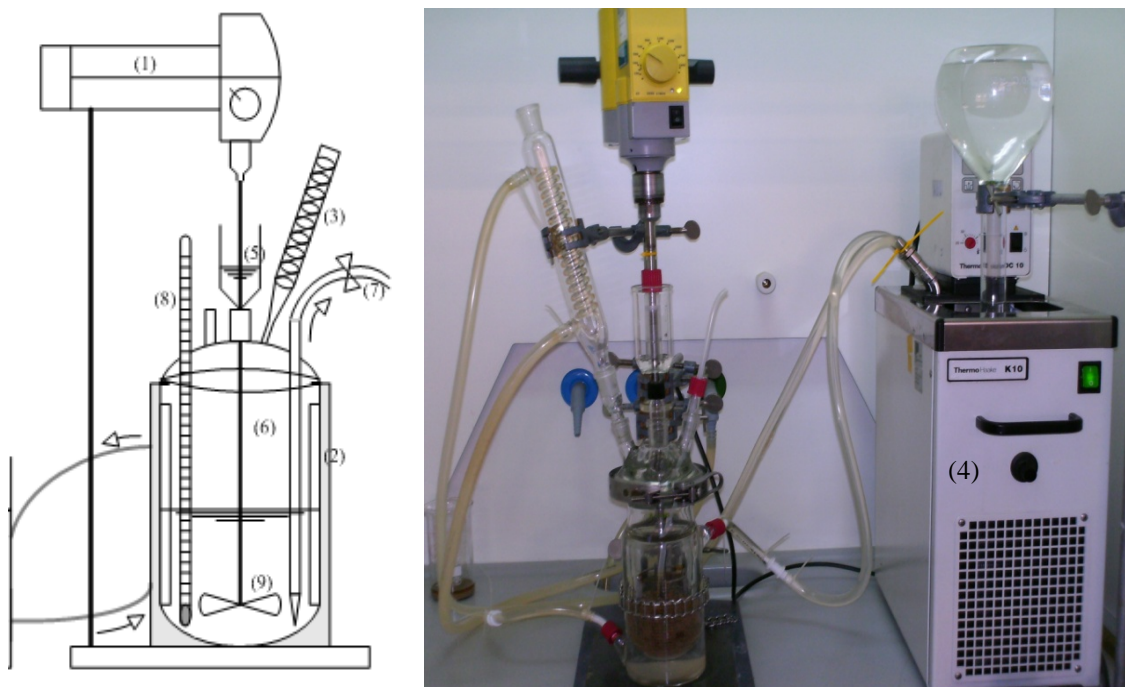


Figura 3.1: Montagem Experimental. Legenda: (1) - Cabeça de agitação; (2) - Chicanas; (3) - Condensador; (4) - Banho termostático; (5) - Selo de glicerina; (6) - Reactor encamisado; (7) - Tubo para amostragem; (8) - Termómetro; (9) - Agitador tipo hélice marinha.

3.2.1 Reacção de Esterificação na Ausência de Solvente

Nas experiências realizadas na ausência de solvente, começou-se por ligar o banho termostático à temperatura de operação desejada (50 ou 65 °C), introduziu-se o reagente em excesso (etanol) no reactor e uma massa rigorosa de resina. Ajustou-se a altura do veio de agitação, seleccionou-se a velocidade de rotação (900 rpm) e deixou-se estabilizar. Quando a mistura no interior do reactor atingiu a temperatura desejada, adicionou-se ácido acético, previamente aquecido à temperatura de operação, e tomou-se este instante como o início da reacção (tempo zero). As condições de operação estão compiladas na Tabela 3.1.

3.2.2 Reacção de Esterificação na Presença de Solvente

Nas experiências de esterificação realizadas na presença de solvente, ligou-se o banho termostático à temperatura de operação desejada, introduziu-se *n*-hexano no reactor, ajustou-se a altura do veio de agitação e seleccionou-se a velocidade de agitação (500 rpm), de acordo com as condições de agitação mais favoráveis para a enzima. Após estabilização da temperatura adicionou-se uma massa rigorosa de catalisador, etanol e ácido acético. Este instante foi definido como o início da reacção ($t = 0$). Note-se que os reagentes não foram previamente aquecidos uma vez que o seu volume é pequeno comparativamente com o do solvente. As condições de operação estão compiladas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Condições experimentais e numeração dos ensaios realizados e simbologia adoptada nas representações gráficas.

Exp.	Catalisador	T (°C)	W _{cat} (g)	ω (rpm)	V _{AcOH} (cm ³)	V _{EtOH} (cm ³)	V _{<i>n</i>-hexano} (cm ³)
E.1 (△)	Amberlyst 15	65	11,0003	900	41	124	0
E.2 (○)		50	11,0001				
E.3 (▲)		65	11,0008	500	2,5	7,5	240
E.4 (●)		50	11,0023				
E.5 (*)	Novozym 435	50	1,0001				

3.2.3 Modelação do Equilíbrio Líquido-Líquido

A capacidade do modelo de UNIFAC para prever o equilíbrio líquido-líquido foi averiguada. Para isso mediu-se experimentalmente a distribuição de ácido acético pelas duas fases da mistura água/*n*-hexano (1:1, v/v), no sentido de confrontar estes valores com os da previsão teórica. Assim os ensaios efectuados foram os seguintes: pesaram-se massas rigorosas de água, *n*-hexano e ácido acético que foram posteriormente misturadas e sujeitas

a agitação durante 45 minutos à temperatura de 50°C. Retiraram-se amostras de cada uma das fases que foram tituladas com soluções aquosas de NaOH, na presença de fenolftaleína.

3.2.4 Capacidade de Retenção de Fluidos da Resina

A resina usada (Amberlyst 15 wet) contém água no interior dos poros, 52 a 57 % (w/w) de acordo com as especificações do fabricante. Realizaram-se testes para verificar o teor de água procedendo-se do seguinte modo: pesou-se uma massa rigorosa de resina (4,7510 g), colocou-se na estufa a 105°C durante 24 horas, deixou-se arrefecer num excicador e pesou-se (1,7787 g). Determinou-se a massa de água pela diferença das duas pesagens.

Por outro lado, também era relevante conhecer o comportamento da resina quando na presença de n-hexano, água e suas misturas. Para tal colocou-se uma quantidade rigorosa de resina previamente seca na estufa, num Erlenmeyer com água (25 cm³, Erlenmeyer 1), n-hexano (25 cm³, Erlenmeyer 2) e água/n-hexano (1:1 (v/v), 25 cm³, Erlenmeyer 3). Agitaram-se as misturas durante 15 minutos à temperatura ambiente (19°C), filtraram-se sob vácuo e pesaram-se as partículas de sólido.

4 Resultados e Discussão

Nesta secção apresentam-se e discutem-se os resultados experimentais dos cinco ensaios realizados (ver Tabela 3.1) com o objectivo de estudar a influência da presença do solvente orgânico, da temperatura e do tipo de catalisador sobre a conversão de ácido acético numa reacção de esterificação. Apresentam-se também os resultados do modelo matemático desenvolvido para descrever o sistema reaccional, que integra equilíbrio químico, cinética de reacção e equilíbrio líquido-líquido.

4.1 Modelação do Equilíbrio Líquido-Líquido

A distribuição do ácido acético numa mistura água/*n*-hexano foi estudada com o objectivo de averiguar se o modelo de UNIFAC prevê o equilíbrio líquido-líquido. Verificou-se que os resultados experimentais estão de acordo com os estimados pelo modelo de equilíbrio líquido-líquido que foi desenvolvido nesta tese (ver Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Resultados experimentais e do modelo para o número de moles do ácido acético.

	Resultados Experimentais	Resultados do Modelo
$n_{0,\text{ácido acético}}$ (mol)	0,01748	0,01748
$n_{\text{ácido acético}}^{aq}$ (mol)	0,016413	0,016585
$n_{\text{ácido acético}}^{org}$ (mol)	0,001067	0,000895

4.2 Capacidade de Retenção de Fluidos da Resina

A capacidade de retenção de água das partículas de resina foi medida, pois é importante determinar a quantidade inicial de água nos seus poros. Por pesagem, antes e após secagem a 105 °C na estufa (24 horas), determinou-se a capacidade de retenção de água das partículas através da seguinte equação:

$$\% \text{ água retida} = \frac{m(\text{wet}) - m(\text{dry})}{m(\text{wet})} \times 100 \quad (4.1)$$

Verificou-se que a retenção correspondia a 62,56 % (w/w) que é superior à especificada pelo fabricante (52 – 57 % (w/w)).

A Tabela 4.2 resume os resultados obtidos para os restantes testes, isto é, quando se testou o comportamento da resina em *n*-hexano. Nos casos 1 e 3 a retenção é cerca de 65 % (w/w) mas quando apenas se usou *n*-hexano o valor obtido é muito diferente (13,86 %). Esta diferença poderá explicar-se pelo facto da resina ser hidrofílica, pelo que tem mais afinidade com a água do que com o *n*-hexano.

Tabela 4.2: Resultados obtidos para a capacidade de retenção de fluido das partículas.

Erlenmeyer	Solvente	Massa resina seca (g)	Massa resina molhada (g)	Retenção (%, base húmida)
1	água	0,1526	0,4401	65,33
2	<i>n</i> -hexano	0,1541	0,1789	13,86
3	água + <i>n</i> -hexano	0,1534	0,4376	64,94

4.3 Reacção de Esterificação

Nesta dissertação estudou-se a reacção de esterificação do ácido acético com etanol, a 50 e 65 °C, com e sem solvente (*n*-hexano), usando uma resina ácida (Amberlyst 15) e uma enzima imobilizada (Novozym 435) como catalisadores.

4.3.1 Efeito do Solvente

Como já foi referido nos capítulos anteriores, solventes orgânicos são muito usados em reacções de esterificação enzimática, para controlar a quantidade de água no sistema reaccional e deslocar o equilíbrio químico no sentido directo. Assim, decidiu-se estudar o impacto do solvente sobre a mesma reacção mas na presença de uma resina de permuta iónica. As experiências E.2 e E.4 (ver Tabela 3.1) foram realizadas a 50 °C, com Amberlyst 15 e os resultados experimentais da conversão do ácido acético em função do tempo estão representados na Figura 4.1.

A conversão de equilíbrio obtida para o ensaio com solvente (0,957) é 17,3% superior à da experiência sem solvente (0,816), o que significa que o solvente tem um

impacto positivo sobre a conversão equilíbrio. Estes resultados são indicativos de que o solvente extrai particularmente um dos produtos (acetato de etilo).

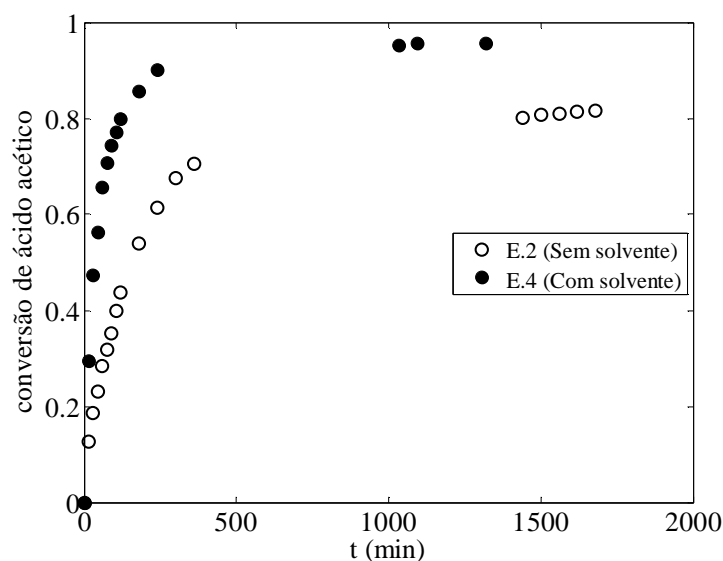


Figura 4.1: Influência do solvente sobre a esterificação realizada com Amberlyst 15 e a 50°C.

4.3.2 Efeito da Temperatura

As reacções de esterificação foram realizadas a 50 e 65°C, sem solvente (ver Figura 4.2) e com solvente (ver Figura 4.3).

Conforme esperado, observou-se que um aumento da temperatura conduziu a um aumento da velocidade inicial de reacção, pois para o mesmo tempo a conversão obtida a temperatura mais elevada é superior. Este facto deve-se ao efeito positivo da temperatura sobre a constante cinética de reacção, conforme mostra a equação de Arrhenius.

Por outro lado, verifica-se que a conversão de equilíbrio é aproximadamente a mesma para as duas temperaturas, sendo igual a 0,82 nos ensaios sem *n*-hexano (ver Figura 4.2) e 0,95 com *n*-hexano (ver Figura 4.3).

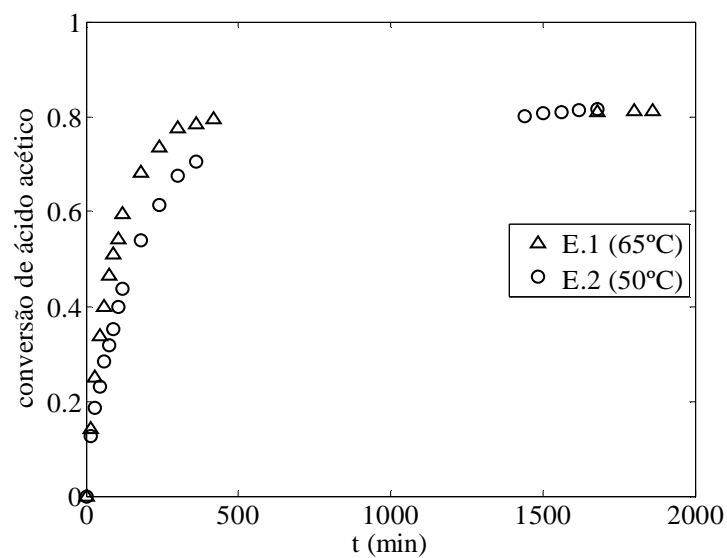


Figura 4.2: Influência da temperatura sobre a esterificação realizada com Amberlyst 15, na ausência de solvente.

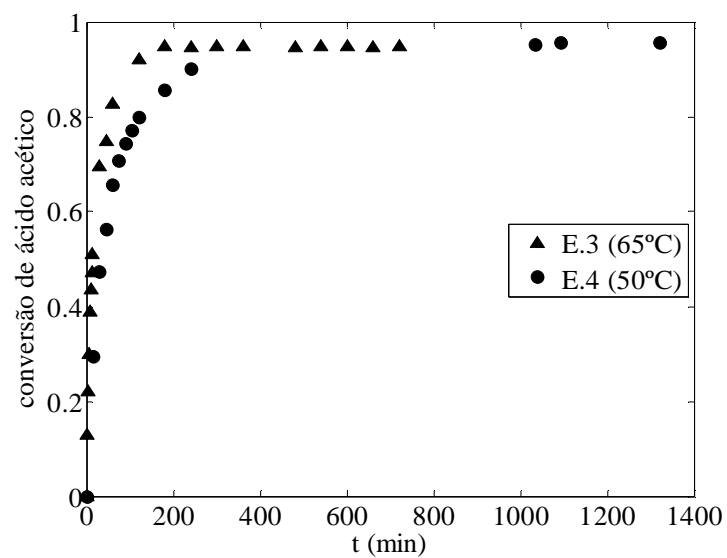


Figura 4.3: Influência da temperatura sobre a esterificação realizada com Amberlyst 15, na presença de solvente.

4.3.3 Efeito do tipo de catalisador

Estudou-se o efeito do tipo de catalisador sobre a reacção de esterificação, na presença de solvente e a 50°C. As quantidades de catalisador usadas basearam-se nos resultados de Talukder *et al.*, que determinaram que a razão mássica catalisador/ácido deve ser dez vezes superior no caso da resina ^[57]. Concretamente, para a Novozym 435 usou-se 1,0001 g e para a Amberlyst-15 11,0023 g, para uma mesma massa de ácido acético. Seleccionaram-se estas condições experimentais, por serem as mais adequadas para a esterificação enzimática na presença de um solvente apolar. Os resultados obtidos (ver Figura 4.4) revelaram que ambos os catalisadores permitiram atingir a mesma conversão de equilíbrio de 0,95, como seria expectável dado um catalisador não afectar a posição do equilíbrio, mas apenas a velocidade da reacção. Como se verá na secção 4.3.5, a actividade catalítica da Novozym 435 expressa por unidade de massa é superior à da Amberlyst 15, apesar de na Figura 4.4 se observar que para um mesmo tempo se obteve uma conversão superior com a Amberlyst 15. No entanto, é preciso ter em conta que a quantidade de enzima usada foi dez vezes inferior à de resina.

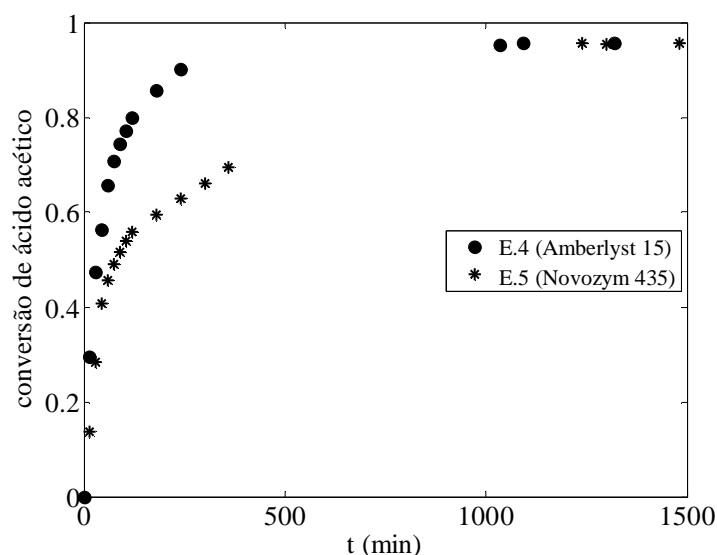


Figura 4.4: Influência do tipo de catalisador sobre a esterificação realizada a 50°C e na presença de solvente.

4.3.4 Modelação do Sistema Bifásico (Amberlyst 15; ausência de solvente)

A modelação do sistema reaccional na ausência de solvente foi desenvolvida anteriormente por Antunes ^[54]. A constante cinética da reacção directa foi obtida por optimização e integração numérica simultâneas das equações de balanço material combinadas com a lei de velocidades (equação 2.2). Na ausência de limitações difusionais, a equação de balanço de massa é:

$$W_{cat}r_i = V \frac{dC_i}{dt} \quad (4.2)$$

Usaram-se os seguintes parâmetros para o cálculo: K_{eq} estimado pelas relações termodinâmicas, coeficientes de actividade previstos pelo modelo do UNIFAC, difusividades efectivas em mistura multicomponente não ideal estimadas pelo modelo de Maxwell-Stefan e difusividades binárias a diluição infinita calculadas pela equação de Wilke-Chang.

Na Figura 4.5 comparam-se os resultados experimentais com os valores obtidos pelo modelo, mostrando que o ajuste é bastante satisfatório, sendo que os maiores desvios se observam no patamar de equilíbrio.

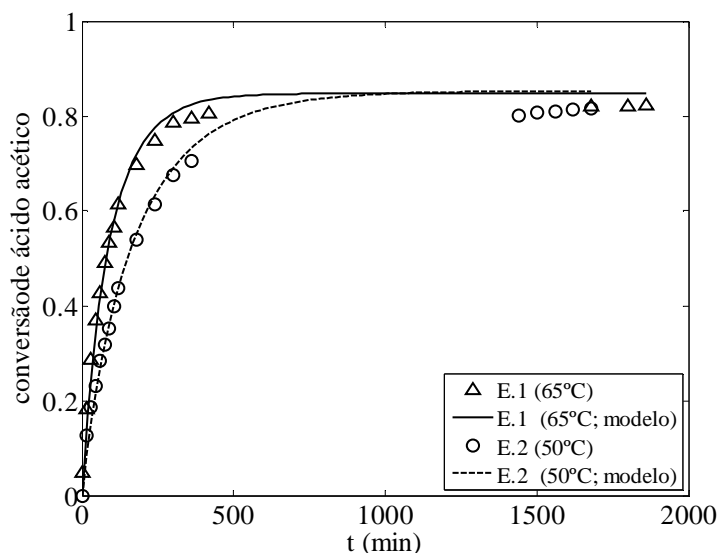


Figura 4.5: Dados experimentais e resultados da modelação para as reacções de esterificação na ausência de solvente, com Amberlyst 15.

Na Tabela 4.3 apresentam-se as constantes de equilíbrio termodinâmico estimadas, os valores otimizados da constante cinética directa e os desvios absolutos médios fornecidos pelo modelo para as duas experiências. Os resultados obtidos mostram que de 50 para 65°C a constante cinética directa aumenta cerca de 63%. Os desvios absolutos médios encontram-se entre 7 e 8,5%, e devem-se principalmente aos desvios na zona de equilíbrio químico.

Tabela 4.3: Valores das constantes de equilíbrio e cinética e respectivos desvios absolutos médios.

T (°C)	$K_{eq}^{(2)}$	$k \text{ (mol.s}^{-1}\text{.kg}^{-1})^{(1)}$	AAD (%)
50	12,41	0,1967	8,35
65	11,24	0,3200	7,16

(1) Ajuste do modelo aos resultados experimentais.

(2) Calculado pela termodinâmica usando $\Delta H_r = -5,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G_r^\circ = -6,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (ver Apêndice 1)

Ainda em relação à determinação das constantes cinéticas tem interesse referir os resultados obtidos por uma segunda abordagem adoptada. Se considerarmos apenas os instantes iniciais da reacção, podemos assumir que a reacção é aproximadamente irreversível de segunda ordem. O balanço material integrado e expresso em função da conversão de ácido acético é dado por:

$$\frac{1}{2} \times \ln \left[\frac{3 - X_A}{3 - 3X_A} \right] = \frac{kC_{A,0}W_{cat}}{V} \times t \quad (4.3)$$

Na Figura 4.6 representam-se os resultados experimentais para tempos curtos, em coordenadas $(t, 1/2 \times \ln[(3 - X_A)/(3 - 3X_A)])$, juntamente com as rectas ajustadas.

As constantes cinéticas obtidas admitindo reacção irreversível estão patentes na Tabela 4.4, e como se pode verificar são inferiores às do modelo reversível. Como neste segundo caso a reacção é mais lenta, a constante determinada com uma cinética irreversível terá que ser inferior para acompanhar os pontos experimentais.

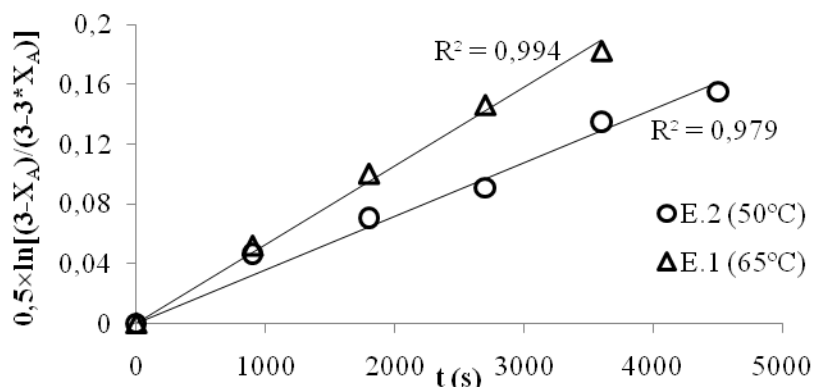


Figura 4.6: Determinação da constante cinética admitindo cinética irreversível de 2ª ordem.

Tabela 4.4: Constantes cinéticas calculadas com cinéticas de segunda ordem irreversível e reversível.

T (°C)	Reversível 2ª ordem ⁽¹⁾ (m ⁶ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ .kg ⁻¹)	Irreversível 2ª ordem (m ⁶ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ .kg ⁻¹)
50	$6,43 \times 10^{-10}$	$1,19 \times 10^{-10}$
65	$1,15 \times 10^{-9}$	$1,63 \times 10^{-10}$

(1) Valores da Tabela 4.3 convertidos para concentrações.

Vamos agora analisar a evolução ao longo do tempo do cociente de reacção (Q_r), do cociente de coeficientes de actividade (Q_γ) e do cociente de fracções molares (Q_x), recorrendo ao modelo desenvolvido por Antunes^[54]. Os resultados obtidos para o caso da Exp. E.2 (50°C, Amberlyst 15, sem solvente) estão representados na Figura 4.7 e confirmam que o valor de Q_r tende para K_{eq} e o cociente de coeficientes actividades exhibe um valor praticamente constante.

O primeiro resultado está de acordo com o esperado, uma vez que a reacção tende para o equilíbrio. Por outro lado, pode-se inferir que $Q_\gamma \approx K_\gamma$, ou seja, a constante de equilíbrio expressa em coeficientes de actividades é praticamente constante ao longo da reacção, muito embora os coeficientes de actividade das quatro espécies variem significativamente como se mostra na Figura 4.7b. Da Figura 4.7c observa-se que as actividades das quatro moléculas variam bastante, embora se combinem para originar um K_{eq} constante. A Figura 4.7d mostra a evolução das fracções molares das quatro espécies activas, onde os reagentes reduzem a sua concentração ao longo do tempo e os produtos se

formam estequiometricamente até atingirem os seus valores de equilíbrio. Como se parte de reagentes puros, as curvas dos dois produtos são coincidentes.

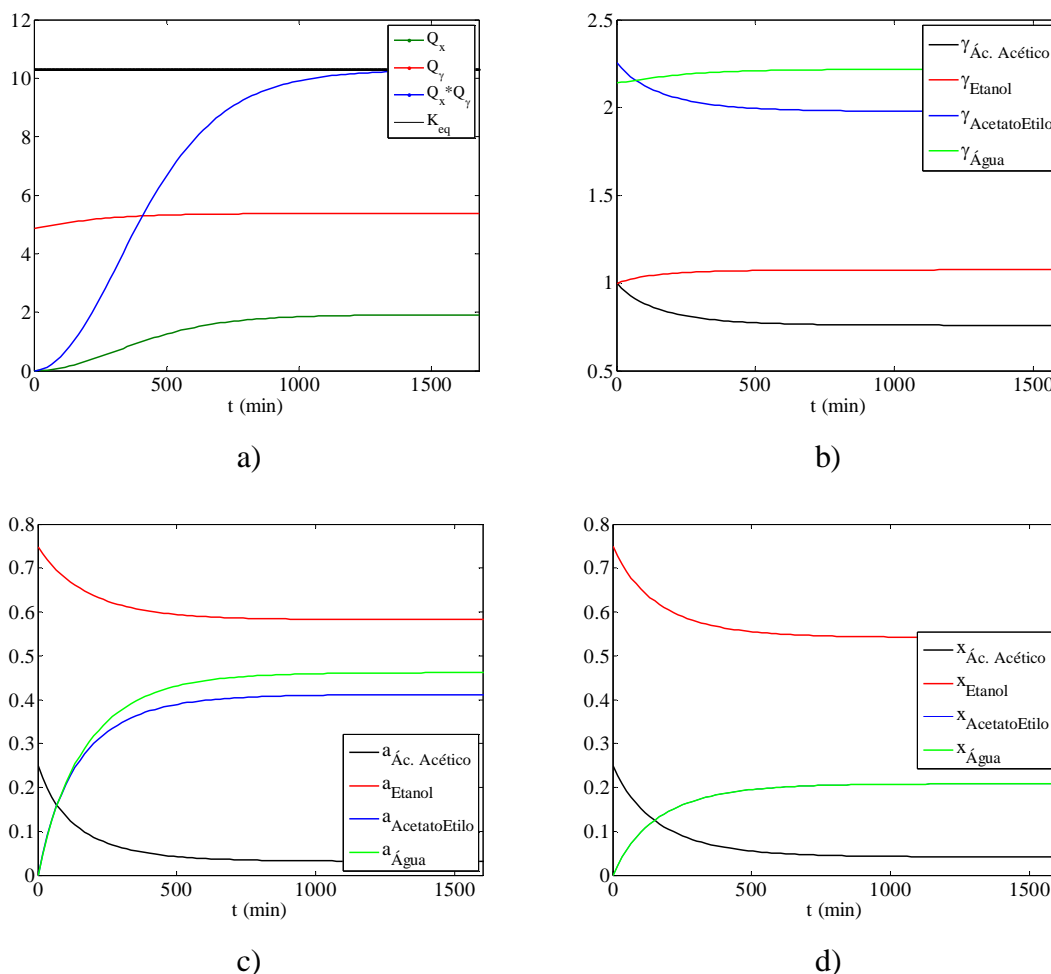


Figura 4.7: : a) Cocientes de reacção e constante de equilíbrio; b) Coeficientes de actividade; c) Actividades; d) Fracções molares.

4.3.5 Modelação do Sistema Trifásico (Amberlyst 15; com solvente)

Como se referiu na Introdução, a utilização de um solvente orgânico adequado permite deslocar o equilíbrio químico e aumentar a conversão da reacção. Neste trabalho pretendeu-se avaliar o impacto do *n*-hexano, escolhido por causa da sua afinidade com o acetato de etilo, na esterificação do ácido acético com etanol. O solvente é inerte, influenciando apenas o equilíbrio líquido-líquido. Para o tamanho das partículas de catalisador usado, as limitações difusionais internas são desprezáveis [54].

Nos cálculos efectuados usaram-se K_{eq} estimado pelas relações termodinâmicas, coeficientes de actividade previstos pelo modelo do UNIFAC, difusividades efectivas em

mistura multicomponente não ideal estimadas pelo modelo de Maxwell-Stefan e difusividades binárias a diluição infinita calculadas pela equação de Wilke-Chang.

Na Figura 4.8 apresentam-se os resultados experimentais e os calculados para os casos E.3 e E.4. A representação conseguida pelo modelo é bastante satisfatória, inclusivamente no troço inicial ascendente da curva, como o comprovam os desvios absolutos médios, $AAD = 4,94\%$ e $10,8\%$ (ver Tabela 4.5) que no patamar de equilíbrio se ficam por 3% aproximadamente.

A introdução do equilíbrio líquido-líquido nas equações do modelo é suficiente para justificar o incremento significativo das conversões de equilíbrio de 0,816 e 0,812 (sem *n*-hexano) para 0,956 e 0,947 (com *n*-hexano), para 50 e 65°C, respectivamente. Estes resultados acompanham as observações experimentais (confrontar as Figura 4.5 e Figura 4.8)

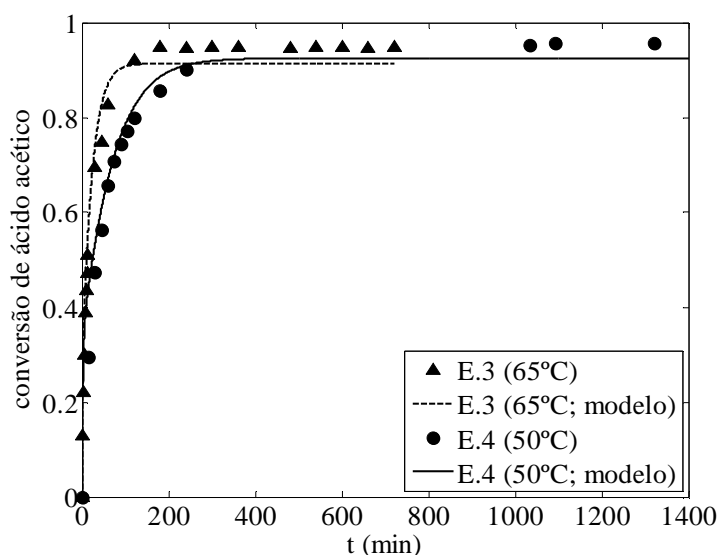


Figura 4.8: Variação da conversão de ácido acético em função do tempo, na presença de Amberlyst 15 e de solvente.

Podem consultar-se na Tabela 4.5 as constantes de equilíbrio calculadas, as constantes cinéticas optimizadas e os desvios absolutos médios fornecidos pelo modelo. A modelação para 65°C origina erros superiores aos do ensaio a 50°C, com 4,94% *versus* 10,8%.

Tabela 4.5: Valores das constantes de equilíbrio e das constantes cinéticas e respectivos desvios absolutos médios.

T (°C)	$K_{eq}^{(2)}$	$k \text{ (mol.s}^{-1}\text{.kg}^{-1})^{(1)}$	AAD (%)
50	12,41	0,0410	4,94
65	11,24	0,0656	10,8

(1) Ajuste do modelo aos resultados experimentais.

(2) Calculado pela termodinâmica usando $\Delta H_r = -5,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G_r^\circ = -6,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (ver Apêndice 1)

A espessura do filme é outro parâmetro do modelo, obtendo-se o valor de $1,2 \times 10^{-7}$ m para 50°C e $0,5 \times 10^{-7}$ m para 65°C, podendo-se afirmar que as limitações difusionais externas são desprezáveis. Estes resultados vão de encontro aos obtidos por Antunes^[54] que verificou que as limitações difusionais externas em solução aquosa são desprezáveis para velocidade de agitação de 600 rpm. No caso presente, lida-se com um sistema reaccional em *n*-hexano, o que favorece ainda mais as propriedades de transporte como se mostra na Tabela 7.4 do Apêndice 2. De facto, as difusividades binárias do ácido acético, do etanol e do acetato de etilo em água são inferiores às estimadas em *n*-hexano; por exemplo, a 50°C obteve-se $D^\circ = (2,316; 2,350; 1,676) \times 10^{-5}$ contra (7,816; 7,930; 5,656) $\times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Nas Figura 4.9 a Figura 4.12 representa-se a evolução das fracções molares do ácido acético, etanol, acetato de etilo e água em equilíbrio na interface sólido-líquido, x_s e y_s , para o caso de Exp. E.4 (50°C, Amberlyst 15, com solvente). Os gráficos traçaram-se apenas até 600 minutos, pois neste instante o sistema já atingiu o equilíbrio químico.

A Figura 4.9 representa as fracções molares de ácido acético na interface, verificando-se que, durante os primeiros 25 minutos de reacção, ambas as fracções são muito próximas de zero, o que demonstra que o ácido transferido para o interior das partículas reage de imediato. Este facto decorre de o ácido acético ser o reagente limitante. A partir deste momento é visível o efeito da acumulação nos poros do catalisador. Este resultado, bem como o das restantes moléculas tratadas a seguir, ressalta a importância de se considerar no modelo a acumulação de matéria no catalisador.

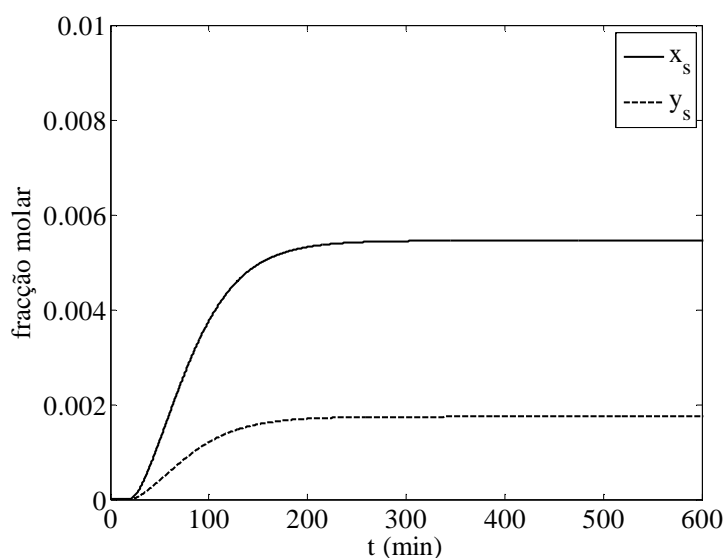


Figura 4.9: Fracções molares de ácido acético na interface sólido-líquido em função do tempo (50°C, Amberlyst 15, com solvente).

Na Figura 4.10 representa-se a fracção molar de etanol na interface sólido-líquido e, ao contrário do que acontece com o ácido acético, o efeito de acumulação ocorre desde o início, pois o etanol é o reagente em excesso (cerca de três vezes em moles). É de salientar que as fracções dos dois reagentes na fase aquosa da resina são sempre superiores às da fase orgânica (ver Figura 4.9 e Figura 4.10), concluindo-se que têm mais afinidade para a água, o que favorece a velocidade da reacção química.

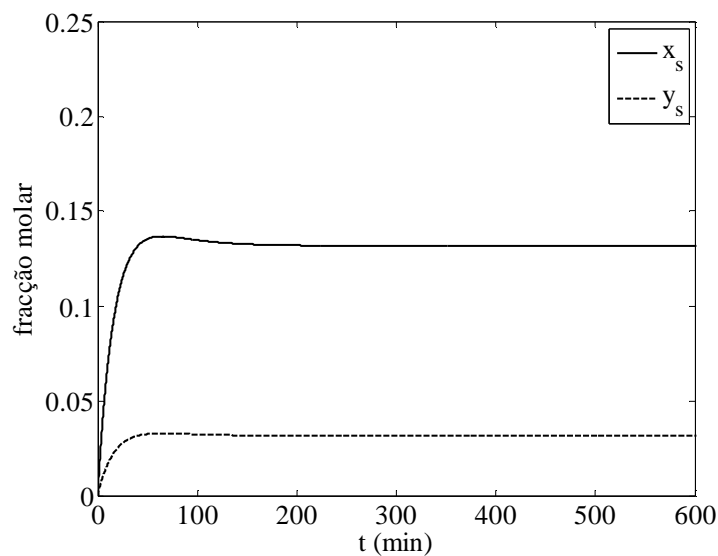


Figura 4.10: Fracções molares de etanol na interface sólido-líquido em função do tempo (50°C, Amberlyst 15, com solvente).

A Figura 4.11 apresenta os resultados para o acetato de etilo, onde se observa um máximo de concentração nos primeiros instantes da reacção. Este facto mostra que, nos primeiros 25 minutos, a formação do éster supera a sua remoção por convecção; a partir daqui o transporte de massa sobrepõe-se à velocidade da reacção, exaurindo a resina até ao seu baixo valor final. Note-se que, dado x_s ser inferior a y_s , o acetato de etilo tem mais afinidade para o *n*-hexano do que para a água, o que permite deslocar o equilíbrio no sentido directo, que foi o grande objectivo deste trabalho.

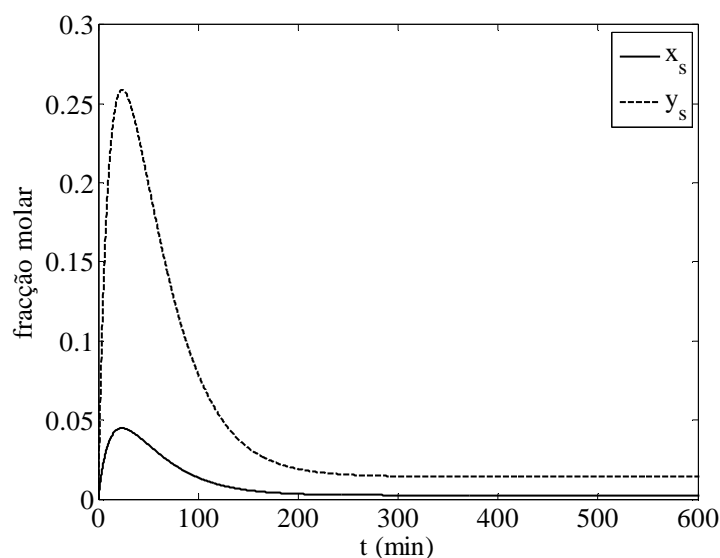


Figura 4.11: Fracções molares de acetato de etilo na interface sólido-líquido em função do tempo (50°C, Amberlyst 15, com solvente).

Na Figura 4.12 representa-se a fracção molar da água para as mesmas condições e como se observa é aproximadamente zero na interface orgânica em qualquer instante, confirmando a falta de afinidade óbvia da água com o *n*-hexano. Uma vez mais o termo de acumulação na resina introduzido nas equações do modelo é adequado, pois observam-se variações significativas de cada espécie dentro do catalisador. Até aos 25 minutos verifica-se uma diminuição da fracção de água na resina que se deve à predominância da sua transferência para o exterior e ao facto de entrarem reagentes nos poros e se formar acetato de etilo. Note-se que a reacção começa com a resina molhada, ou seja, com água pura nos poros, o que favorece o seu transporte inicial para o exterior. Após este tempo, a sua fracção aumenta, tendendo para um patamar de equilíbrio; este facto deve-se

essencialmente à remoção do acetato de etilo pelo *n*-hexano e à formação de água por reacção.

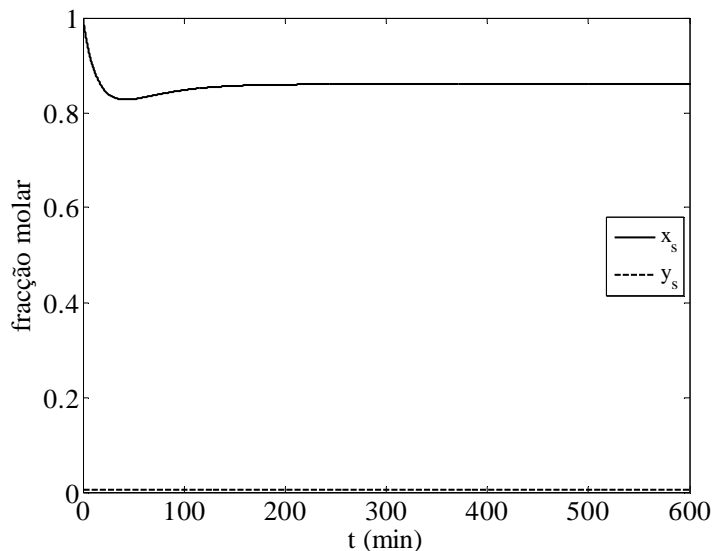


Figura 4.12: Fracções molares de água na interface sólido-líquido em função do tempo (50°C, Amberlyst 15, com solvente).

4.3.6 Modelação do sistema trifásico (50°C, Novozym 435, com solvente)

O sistema trifásico também foi estudado com uma enzima imobilizada (Novozym 435) nas condições seguintes: 50°C, com solvente (*n*-hexano), 500 rpm.

Na Figura 4.13 representam-se os resultados experimentais e da modelação, obtendo-se o valor de $0,0959 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ para a constante cinética e um desvio absoluto médio de 9,79%. Note-se que se introduziu uma aproximação no cálculo, que foi considerar a mesma lei de velocidades, i.e. reacção reversível de 2ª ordem, enquanto os mecanismos propostos na literatura para reacções enzimáticas são claramente distintos e mais complexos – pode consultar-se no Apêndice 3 uma breve revisão bibliográfica deste tema realizada no âmbito deste trabalho. Por este motivo, se podem considerar os resultados obtidos bastante satisfatórios. Independentemente deste pressuposto, como a constante cinética obtida com a Novozym 435 ($0,0959 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$) é superior ao valor para a Amberlyst 15 ($0,0410 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$), podemos afirmar, em primeira aproximação, que a actividade catalítica da enzima é superior.

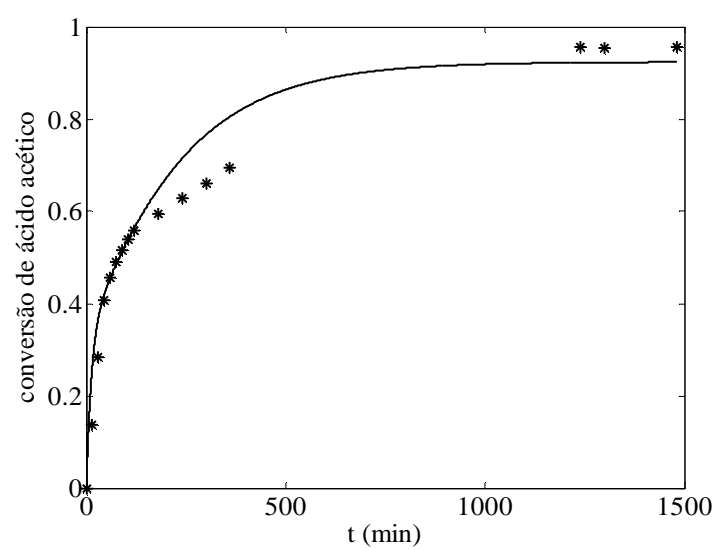


Figura 4.13: Variação da conversão de ácido acético em função do tempo, na presença de Novozym 435, a 50°C e com solvente (*n*-hexano).

5 Conclusões

No âmbito deste trabalho realizou-se o estudo teórico e experimental da esterificação do ácido acético com etanol, usando uma resina de permuta iónica (Amberlyst 15) e uma enzima imobilizada (Novozyme 435) como catalisadores. Como a esterificação é uma reacção limitada pelo equilíbrio, estudou-se a influência da introdução de *n*-hexano como solvente potencialmente selectivo para o acetato de etilo de forma a aumentar a conversão final da reacção. Os resultados para este sistema trifásico foram comparados com os obtidos para o sistema bifásico convencional. O efeito da temperatura foi também analisado.

As experiências foram conduzidas a 50 e 65°C, tendo-se verificado que a influência da temperatura sobre o equilíbrio químico era desprezável, uma vez que as conversões finais foram aproximadamente iguais no sistema bifásico ($X_{eq} = 0,82$) e no sistema trifásico ($X_{eq} = 0,95$). A 65°C a velocidade da reacção foi superior pelo impacto positivo que a temperatura tem sobre a constante de velocidade.

Em relação à influência do solvente sobre o equilíbrio químico da esterificação, verificou-se que a presença de *n*-hexano é eficaz, provocando um aumento significativo da conversão de equilíbrio de 0,82 para 0,95. Deste modo, a extracção reactiva em estudo nesta dissertação aparece como uma boa alternativa para superar as limitações termodinâmicas desta reacção.

Quanto ao impacto do tipo de catalisador sobre o equilíbrio, observou-se, como seria de esperar, que não têm qualquer influência sobre a conversão final, uma vez que se obteve $X_{eq} = 0,95$ em ambos os casos. As constantes cinéticas da reacção directa que foram optimizadas para 50°C na presença de solvente mostram que a enzima é mais activa do que a resina Amberlyst 15: 0,0959 *versus* 0,0410 mol.s⁻¹.kg⁻¹. A constante cinética da reacção inversa não foi ajustada, pois eliminou-se previamente em função da constante de equilíbrio estimada por relações termodinâmicas.

Na modelação do sistema bifásico as constantes cinéticas ajustadas aos dados experimentais foram: $k_{dir} = 0,1967$ mol.s⁻¹.kg⁻¹ para 50°C e $k_{dir} = 0,3200$ mol.s⁻¹.kg⁻¹ para 65°C. Os resultados são bastante satisfatórios, como o demonstram os desvios absolutos médios obtidos: 8,35% para 50°C e 7,16% para 65°C.

Relativamente à modelação do sistema trifásico (usando Amberlyst 15), as constantes cinéticas da reacção directa obtidas foram $k_{\text{dir}} = 0,0410 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ para 50°C e $k_{\text{dir}} = 0,0656 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ para 65°C. Os desvios absolutos médios correspondentes foram apenas 4,94 e 10,8%, a 50 e 65°C, respectivamente. Outro aspecto importante foi a análise das limitações difusionais externas, tendo-se concluído que são desprezáveis, em virtude de os valores obtidos para a espessura do filme estarem na ordem de 0,1 μm . Verificou-se também que a acumulação no interior das partículas é significativa, principalmente para a água e para o etanol, sendo que o acetato de etilo é removido quase totalmente pela fase orgânica.

O modelo desenvolvido para o sistema reaccional com a resina foi directamente aplicado para o caso da enzima imobilizada (Novozym 435). Os resultados alcançados foram surpreendentemente bons ($AAD = 9,79\%$), tendo em vista que se manteve uma cinética reversível de 2ª ordem, o que, de acordo com a literatura, está longe de ser verdade para reacções de esterificação enzimática.

Esta dissertação permitiu concluir que existem factores que merecem uma maior reflexão no futuro, tais como a influência da quantidade e tipo de solvente na reacção estudada, bem como investigar outros métodos para deslocar o equilíbrio químico no sentido da esterificação. Relativamente à modelação da reacção enzimática, é importante integrar modelos cinéticos mais rigorosos para traduzir o mecanismo da reacção.

6 Bibliografia

- [1] Carey, F.A., *Organic Chemistry*. 3^a ed. McGraw-Hill: New York, 1996.
- [2] Tau, K.D., Elango, V., McDonough, J.A., *Esters, Organic*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [3] Rebocho, S.A.d.S.F.; Síntese de acetato de decilo por catálise enzimática em meio supercrítico. Universidade Nova de Lisboa, 2008. (Tese de Mestrado)
- [4] Rocha, J., Gil, M., Garcia, F.; Optimisation of the enzymatic synthesis of n-octyl oleate with immobilised lipase in the absence of solvents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **74**(7), 607-612, (1999).
- [5] Martini, V.Q.; Resolução do citronelol e ácido citronílico via esterificação enantiosseletiva catalisada pela lipase de *Candida antarctica*. Universidade Regional de Blumenau, 2007. (Tese de Mestrado)
- [6] Aslam, M., Torrence, G.P., Zey, E.G., *Esterification*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [7] Phalak, C.A.; Reaction Engineering Studies in Ion Exchange Resin Catalyzed Esterification Reaction. University of Pune, 2004. (Tese de Doutorado)
- [8] *Organic Chemistry Portal*. Disponível em: <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/fischer-esterification.shtm> consultado em: (Junho 2011).
- [9] Pousa, G.P.A.G.; Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reacções de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel. Universidade de Brasília, 2007. (Tese de Mestrado)
- [10] Garcia, S.M.P.; Biocatálise em meios não convencionais: solventes orgânicos, fluidos supercríticos e líquidos iônicos. Universidade Nova de Lisboa, 2005. (Tese de Doutorado)
- [11] Calvar, N., González, B., Domínguez, A.; Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **46**(12), 1317-1323, (2007).
- [12] Shanmugam, S., Viswanathan, B., Varadarajan, T.K.; Esterification by solid acid catalysts--a comparison. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **223**(1-2), 143-147, (2004).
- [13] Altıokta, M.R., Çitak, A.; Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **239**(1-2), 141-148, (2003).
- [14] Mazzotti, M., Neri, B., Gelosa, D., Kruglov, A., Morbidelli, M.; Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**(1), 3-10, (1997).
- [15] Chan, K.-W., Tsai, Y.-T., Lin, H.-m., Lee, M.-J.; Esterification of adipic acid with methanol over Amberlyst 35. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **41**(4), 414-420, (2010).
- [16] Oyama, S.T., Somorjai, G.A.; Homogeneous, Heterogeneous, and Enzymatic Catalysis. *Journal of Chemical Education*, **65**(9), 765-769, (1988).
- [17] Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*. 2^a ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2007.

- [18] Dias, A.R. *Catálise e Catalisadores*. 2006; Disponível em: <http://zircon.dcsa.fct.unl.pt/dspace/bitstream/123456789/122/1/3-3.PDF> consultado em: (Setembro 2010).
- [19] Bevilacqua, J.V.; Estudo da catálise enzimática em meio orgânico para a produção de protótipo de fármaco antiasmático. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. (Tese de Doutorado)
- [20] Coutinho, F.M.B., Souza, R.R.Gomes, A.S.; Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. *European Polymer Journal*, **40**(7), 1525-1532, (2004).
- [21] Popken, T., Gotze, L., Gmehling, J.; Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**(7), 2601-2611, (2000).
- [22] Chulalaksanukul, W., Condoret, J.S., Delorme, P., Willemot, R.M.; Kinetic study of esterification by immobilized lipase in n-hexane. *FEBS Letters*, **276**(1-2), 181-184, (1990).
- [23] Okuhara, T., Kimura, M., Kawai, T., Xu, Z., Nakato, T.; Organic reactions in excess water catalyzed by solid acids. *Catalysis Today*, **45**(1-4), 73-77, (1998).
- [24] Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin, J.; A comparative study of gas phase esterification on solid acid catalysts. *Catalysis Letters*, **114**(3), 122-128, (2007).
- [25] Harmer, M.A., Sun, Q.; Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, **221**(1-2), 45-62, (2001).
- [26] Tesser, R., Casale, L., Verde, D., Di Serio, M., Santacesaria, E.; Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. *Chemical Engineering Journal*, **157**(2-3), 539-550, (2010).
- [27] *Fundamentos e Princípios Físico-Químicos*. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view consultado em: (Abril 2010).
- [28] Wikipédia. *Ion-exchange resin*. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Ion-exchange_resin consultado em: (Abril 2010).
- [29] Figueiredo, K.C.d.S., Salim, V.M.M., Borges, C.P.; Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors. *Catalysis Today*, **133-135**, 809-814, (2008).
- [30] Gonçalves, F.d.R., Borges, L.E.P., Borges, C.P.; Synthesis of Ethyl Acetate by Coupling a Heterogeneous Catalytic System with a Pervaporation Unit. *Separation Science and Technology*, **39**(7), 1485 - 1500, (2005).
- [31] Sharma, M.M.; Some novel aspects of cationic ion-exchange resins as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, **26**(1-3), 3-23, (1995).
- [32] *Amberlyst 15wet - technical data sheet*. Disponível em: http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_15wet/tds/amberlyst_15wet.pdf consultado em: (Maio 2010).
- [33] Carneiro, A.F.G.d.C.; Estabilização de enzimas para modificação de fibras sintéticas. Universidade do Minho, 2003. (Tese de Mestrado)
- [34] Posorske, L.; Industrial-scale application of enzymes to the fats and oil industry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **61**(11), 1758-1760, (1984).
- [35] Ducret, A., Trani, M., Lortie, R.; Lipase-catalyzed enantioselective esterification of ibuprofen in organic solvents under controlled water activity. *Enzyme and Microbial Technology*, **22**(4), 212-216, (1998).

- [36] Cabral, J.M.S., Aires-Barros, M.R. Gama, M., *Engenharia Enzimática*. Lidel - Edições Técnicas, Lda.: Lisboa, 2003.
- [37] Farrauto, R.J. Bartholomew, C.H., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. first ed. Blackie Academic & Professional: London, 1997.
- [38] Gates, B.C., *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [39] Silva, M.M.C.; Transformações Químio-enzimáticas em Esteróides. Universidade de Coimbra, 2005. (Tese de Doutoramento)
- [40] Lortie, R.; Enzyme catalyzed esterification. *Biotechnology Advances*, **15**(1), 1-15, (1997).
- [41] Gubicza, L., Kabiri-Badr, A., Keoves, E. Belati-Bako, K.; Large-scale enzymatic production of natural flavour esters in organic solvent with continuous water removal. *Journal of Biotechnology*, **84**, 193-196, (2000).
- [42] Kirk, O. Christensen, M.W.; Lipases from *Candida antarctica*: Unique Biocatalysts from a Unique Origin. *Organic Process Research & Development*, **6**(4), 446-451, (2002).
- [43] Kang, I.J., Pfromm, P.H. Rezac, M.E.; Real time measurement and control of thermodynamic water activities for enzymatic catalysis in hexane. *Journal of Biotechnology*, **119**(2), 147-154, (2005).
- [44] Lux, S., Winkler, T. Siebenhofer, M.u.; Synthesis and Isolation of Methyl Acetate through Heterogeneous Catalysis with Liquid-Liquid Extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**(21), 10274-10278, (2010).
- [45] Badr, A.K.; Studies on Enzymatic Synthesis of Natural Ethyl Acetate in Non-Conventional Media. University of Veszprém, 2005. (Tese de Doutoramento)
- [46] Stankiewicz, A.; Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, **42**(3), 137-144, (2003).
- [47] Stankiewicz, A.I. Moulijn, J.A.; Process intensification: Transforming chemical engineering (vol 96, pg 22, 2000). *Chemical Engineering Progress*, **96**(2), 22-34, (2000).
- [48] Schembecker, G. Tlatlik, S.; Process synthesis for reactive separations. *Chemical Engineering and Processing*, **42**(3), 179-189, (2003).
- [49] Corrêa, V.C.; Destilação Reativa - Análise de Sensibilidade Paramétrica em Colunas de Petróleo Cru. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. (Tese de Licenciatura)
- [50] Mims, S.S. *Esterification and extraction process*. United States Patent 851445, (April 4 1978)
- [51] Minotti, M., Doherty, M.F. Malone, M.F.; Design for Simultaneous Reaction and Liquid-Liquid Extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**(12), 4748-4755, (1998).
- [52] Kumar, S. Babu, B.V., *Separation of Carboxylic Acids from Waste Water via Reactive Extraction*. in Proceedings of International Convention on Water Resources Development and Management. BITS Pilani, October 23-26 2008
- [53] Elliott, J.R. Lira, C.T., *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Prentice Hall PTR, 1999.
- [54] Antunes, B.M.H.S.; Estudo teórico e experimental da esterificação do ácido acético com etanol. Universidade de Aveiro, 2009. (Tese de Mestrado)
- [55] Silva, C.M.; Comunicação Interna. (2009).
- [56] Reid, C.R., Prausnitz, J.M. Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*. 4th ed, 1987.

- [57] Talukder, M.M.R., Wu, J.C., Lau, S.K., Cui, L.C., Shimin, G., Lim, A.; Comparison of Novozym 435 and Amberlyst 15 as Heterogeneous Catalyst for Production of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate. *Energy & Fuels*, 23(1), 1-4, (2008).
- [58] NIST. *Chemistry WebBook*. Disponível em: <http://www.nist.gov/srd/frequent.cfm> consultado em: (Janeiro 2011).
- [59] Yaws, C.L., *Chemical Properties Handbook*. 1^a ed. McGraw-Hill New York, 1999.

7 Apêndice

1. Dados Termodinâmicos

A constante de equilíbrio foi estimada a 25°C pela equação (2.4) usando $\Delta G_r^o = -6,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [54], e calculada a outras temperaturas pela equação de van't Hoff. A entalpia padrão da reacção foi determinada a partir dos correspondentes valores de formação das várias espécies activas (compilados na Tabela 7.1); o ΔH_r a outras temperaturas foi determinada por:

$$\Delta H_r = \Delta H_r^o + \Delta C_{p,r}(T - T_0) \quad (7.1)$$

onde $\Delta C_{p,r}$ representa a capacidade calorífica de reacção calculada a partir das capacidades caloríficas das espécies individuais (ver Tabela 7.2):

$$\Delta C_{p,r} = \sum_i \nu_i C_{p,i} \quad (7.2)$$

Tabela 7.1: Entalpia de formação dos componentes da reacção [58].

	Ácido Acético	Etanol	Acetato de etilo	Água
$\Delta H_{f,i}^o$ (kJ.mol ⁻¹)	-483,52	-276,00	-479,86	-285,83

Tabela 7.2: Capacidades caloríficas $C_{p,i} = a + bT + cT^2 + dT^3$ [59].

	a	b × 10 ¹	c × 10 ³	d × 10 ⁶	Gama de validade (K)
Ácido Acético	-18,944	1,0971	-2,8921	2,9275	291-533
Etanol	59,342	3,6358	-1,2164	1,8030	160-465
Acetato de etilo	62,832	8,4097	-2,6998	3,6631	191-471
Água	92,053	-0,39953	-0,21103	0,53469	273-615

2. Difusividades a Diluição Infinita

As difusividades das espécies em água e *n*-hexano foram estimas pela equação de Wilke-Chang – equação (2.30) – dado fornecer bons resultados em fase líquida. Os parâmetros usados para estimar a viscosidade de cada líquido encontram-se resumidos na Tabela 7.3; o factor de associação de solvente usado para a água foi 2,26 e para o *n*-hexano foi igual 1. Os valores dos outros parâmetros, bem como as difusividades estimadas estão compilados na Tabela 7.4.

Tabela 7.3: Viscosidade de líquidos $\log(\eta_{liq}) = a + b/T + cT + dT^2$ [59].

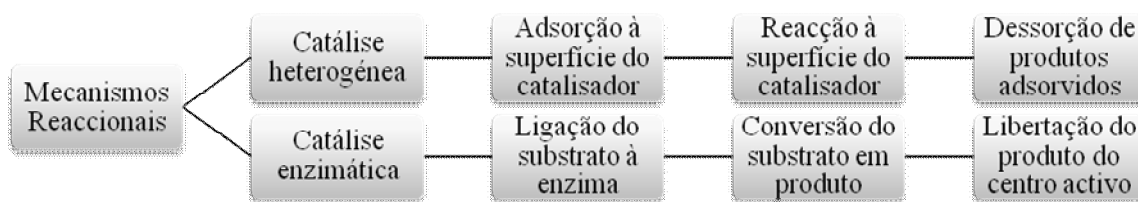
	a	b × 10⁻²	c × 10³	d × 10⁵	Gama de validade (K)
Ácido Acético	-3,8937	7,8482	6,6650	-0,75606	290-593
Etanol	-6,4406	11,176	13,721	-1,5465	240-516
Acetato de etilo	-3,6861	5,5228	8,0018	-1,0439	220-523
Água	-10,2158	17,925	17,730	-1,2631	273-643
<i>n</i> -hexano	-5,0715	6,5536	12,349	-1,5042	178-507

Tabela 7.4: Volume molar à temperatura normal de ebulição, massa molar e difusividades binárias a diluição infinita.

	Ácido Acético	Etanol	Acetato de etilo
$V_{eb,i}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	62,377	60,8869	106,9342
M_i (g.mol ⁻¹)	60,052	46,068	88,105
$D_{ij}^o \times 10^5$ (em <i>n</i> -hexano, 50°C) (cm ² .s ⁻¹)	7,816	7,930	5,656
$D_{ij}^o \times 10^5$ (em água, 50°C) (cm ² .s ⁻¹)	2,316	2,350	1,676
$D_{ij}^o \times 10^5$ (em <i>n</i> -hexano, 65°C) (cm ² .s ⁻¹)	9,260	6,701	6,701
$D_{ij}^o \times 10^5$ (em água, 65°C) (cm ² .s ⁻¹)	3,089	3,134	2,235

3. Cinética de Reacção Enzimática

A cinética das reacções enzimáticas é muito similar à das reacções catalisadas por sólidos catalíticos. Os passos da reacção estão sumariados na Figura 7.1.



F

figura 7.1: Mecanismo geral das reacções catalíticas heterogêneas e enzimáticas.

Existem vários mecanismos publicados para descrever as reacções catalisadas por enzimas. A Figura 7.2 apresenta os vários mecanismos possíveis.

A equação de velocidades para reacções com mais do que um substrato (A e B) é mais complexa, sendo para a maioria dos casos traduzida por:

$$r = V_{\text{máx}} \frac{[A][B]}{K_S^A K_B + K_B[A] + K_A[B] + [A][B]} \quad (7.3)$$

Os diferentes tipos de mecanismos são classificados segundo a ordem de adição dos substratos e libertação dos produtos ao longo da reacção. Nos mecanismos sequenciais os substratos ligam-se todos à enzima antes de existir libertação de qualquer produto. Este tipo de mecanismo divide-se em duas categorias, se a adição de substratos e a libertação de produtos segue uma ordem obrigatória o mecanismo é denominado ordenado, caso contrário é aleatório. Se existir libertação de um produto antes de todos os substratos se terem adicionado à enzima, o mecanismo denomina-se ping-pong. O número de substratos ou produtos presentes no mecanismo é designado pelos termos uni, bi, ter. Assim uma reacção com dois substratos e dois produtos denomina-se bi-bi.

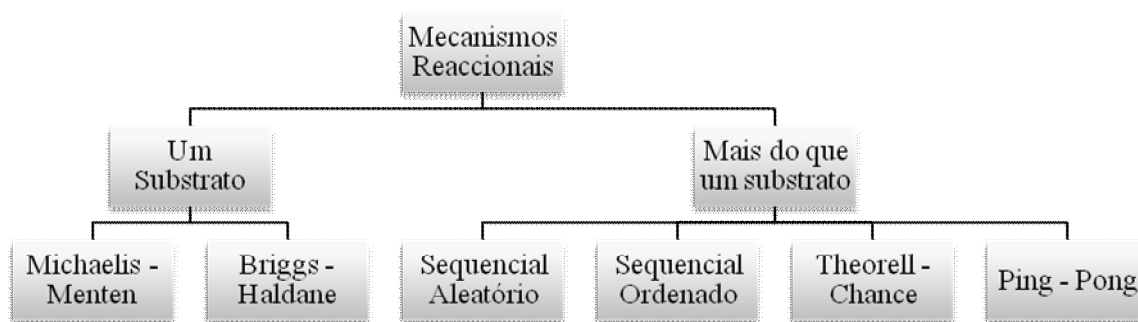


Figura 7.2: Mecanismos reacionais da catálise enzimática.

Mecanismo de Ping-Pong

Nos estudos realizados nesta dissertação utilizou-se a enzima Novozyme 435 (lipase B imobilizada de *Candida antarctica*). As lipases seguem um mecanismo denominado por ping-pong bi-bi, que consiste numa reacção em que um ou mais produtos são libertados da enzima antes que todos os substratos tenham reagido. No mecanismo, Figura 7.3, é visível que o primeiro passo é a ligação de um dos substratos (A) à enzima (E) dando origem a um produto (P), que é libertado, e a uma forma modificada da enzima (F). No segundo passo, ocorre a reacção entre a enzima modificada (F) e o outro substrato (B), formando o produto (Q) e regenerando a enzima (E) [3, 10, 36].

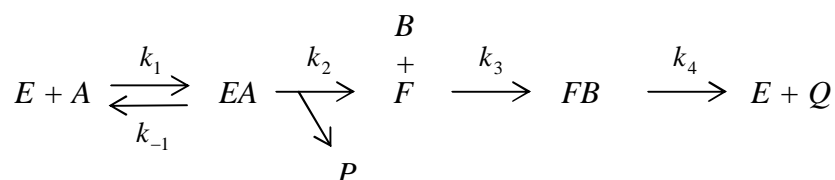


Figura 7.3: Mecanismo ping-pong bi-bi, adaptado de [36].

Vários autores referem que, no caso da esterificação catalisada por lipases, existe a possibilidade de inibição competitiva por parte de um substrato ou produto. A equação de velocidades para este mecanismo foi derivada através do método de King e Altman e é dada por:

$$r = \frac{k_2 k_4}{k_2 + k_4} C_E \frac{[A][B]}{\frac{k_2 k_4}{k_3(k_2 + k_4)}[A] + \frac{k_4(k_{-1} + k_2)}{k_1(k_2 + k_4)}[B] + [A][B]} \quad (7.4)$$